DIE NATURWISSENSCHAFTEN

26. Jahrgang | 29. Juli 1938 | Heft 30

Molekulare Bauweisen tierischer Zellen und Gewebe und ihre polarisationsoptische Erforschung.

Von W. J. Schmidt, Gießen.

Einleitung.

Die wundervolle Ordnung der Teile zu einem Ganzen, welche den Tierkörper auszeichnet, erstreckt sich nicht nur auf die sichtbaren Abschnitte, Organe, Gewebe, Zellen, Intercellular- und Kutikularsubstanzen und deren mikroskopische Bausteine, sondern herrscht in gleicher Weise auch im submikroskopischen Gebiet hinab bis zu den molekularen Bereichen. Gerade die hier bestehenden Verhältnisse sind von großer, ja grundlegender Bedeutung für Morphologie und Physiologie. Denn alle Strukturen und Leistungen höherer Stufe erscheinen als Folgen molekularen Geschehens, und sie lassen sich letzthin erklären nur durch kausale Rückführung auf die allgemeinen Kräfte der Materie. Es gibt für den Naturforscher gar keinen anderen Weg, das Ganze zu verstehen, als, immer tiefer eindringend, die Wechselwirkung der Teile zu analysieren.

Die wichtigsten *Baustoffe* von *Zellen* und *Geweben* sind *Eiweißkörper, Kohlehydrate* und *Lipoide*. Im Zellkern walten Eiweißverbindungen (Nukleoproteide) vor, während im Cytoplasma Eiweißlipoidkomplexe die wesentliche Rolle spielen. Für „eu-" und „mesoplasmatische" Strukturen (mit lebhaftem Stoff- und Energiewechsel, z. B. Filopodien und Myofibrillen) sind Proteine das bevorzugte Material; gleiches gilt unter den „metaplasmatischen" Differenzierungen (mit geringem oder fehlendem Stoffwechsel) für die Intercellularsubstanzen (z. B. Kollagen); bei den Kutikularsubstanzen dagegen werden auch in beträchtlichem Umfange Kohlehydrate (Chitin, Tunicin) verwendet.

Die *Proteine* und die genannten *Kohlehydrat*baustoffe gehören zu den *hochpolymeren Verbindungen:* ihre Molekeln sind ausgezeichnet durch *vielfältige Wiederholung* der *gleichen* (oder einer ähnlichen) *Baugruppe*. Da die Glieder dieser Kette durch Hauptvalenzen zusammenhängen, hat man solche Makro-, Ketten- oder *Fadenmolekeln* auch Hauptvalenzketten genannt. Die ungewöhnliche Größe und Fadengestalt dieser Molekeln ist entscheidend für die Art ihrer Zusammenlagerung und die funktionellen Eigenschaften der entstehenden Strukturen; sie bedingt wesentlich die kolloide Natur von Zellen und Geweben, die sich in ihrem Sol- oder Gelzustand, Quellungsvermögen u. dergl. ausspricht.

Bei der Herstellung der hochpolymeren Stoffe geht die lebende Substanz von den *monomeren Bausteinen* (Aminosäuren, Zuckern) aus, die *schrittweise*, in einem *„Wachstumsvorgang", polymerisiert* werden: Zunächst tritt, vermutlich unter katalytischer Wirkung, eine *reaktionsfähige* Baugruppe („Keim") auf, der eine zweite sich anlagert, wobei die Reaktionsfähigkeit (freie Valenz) wieder hergestellt wird und zur Anfügung eines weiteren Gliedes führt usw. Dieser Vorgang läßt je nach der Zahl der gleichzeitig entstandenen Keime und der Menge des vorhandenen Materials längere oder kürzere Fadenmolekeln entstehen[1]. Wohl schon während der Polymerisation *ordnen* sich die benachbarten Molekeln, was ein ganz allgemeines Bestreben aller fein zerteilten Materie ist. Die Art der Ordnung macht das Wesen der jeweiligen „Struktur" aus. Die intermolekularen Kräfte reichen stets zur Ordnung aus, wenn nicht besondere Umstände (wie z. B. lebhafte thermische Bewegung der Molekeln) dem entgegenwirken. Alle Strukturbildung im Organismus aber vollzieht sich bei niederer Temperatur und langsam; so haben die ordnenden Kräfte Zeit und Gelegenheit, sich zu betätigen.

Während die Proteine und ein Teil der Kohlehydrate gemäß der Fadengestalt der Molekeln in ähnlicher (z. B. fibrillärer) Bauweise verwendet werden können, folgen die vergleichsweise kleinen *Lipoidmolekeln* durchaus eigenen Aggregationsgesetzen (s. S. 487 f.). Die Art der entstehenden Struktur hängt also wesentlich vom *Baumaterial* ab.

Die meisten Einsichten über den molekularen Aufbau tierischer Zellen und Gewebe verdanken wir der *röntgenometrischen*[2] und der *polarisationsoptischen* Untersuchung. Beide Verfahren ergänzen sich in glücklicher Weise: Das Röntgendiagramm dringt tiefer in den molekularen Bau ein und gibt zahlenmäßige Aufschlüsse über seine Dimensionen; aber das Verfahren wird dadurch eingeengt, daß es Objekte von gewisser Größe und Einheitlichkeit des Baues verlangt, auch auf lebendes Material schädigend wirken kann. Die polarisationsoptische Analyse liefert vor allem Aussagen über die *Anordnung der Molekeln*, kann diese aber auch in kleinsten mikroskopischen Bereichen, Zellen und Zellteilen, verfolgen. Auch Änderungen, welche der Feinbau während der Entwicklung und bei der Tätigkeit von Zellen und Geweben erfährt, weiter der Einfluß chemischer und physikalischer Eingriffe machen sich oft verblüffend in der Polarisationsoptik bemerkbar. Beide Verfahren sind insofern indirekte, als sie aus dem Verhalten von Molekel*verbänden* auf die darin bestehende Ordnung schließen. Unmittelbare Sichtbarmachung

[1] H. Mark, Naturwiss. **25**, 753–757 (1937).
[2] F. O. Schmitt, Naturwiss. **25**, 709–715 (1937).

des feinbaulichen Gefüges wird man angesichts der riesigen Größe der Molekeln der hochpolymeren Stoffe vielleicht einmal vom *Elektronenmikroskop* erhoffen dürfen, dessen Auflösung theoretisch bis in die molekularen Dimensionen (etwa bis 3 Å) reicht, praktisch zur Zeit bis 50—100 Å, also heute schon die des Lichtmikroskops übertroffen hat[1].

Die folgende Darstellung bringt einen einleitenden Abschnitt über die *Gestalt der Molekeln der Gewebebaustoffe*, dann einen Überblick der verschiedenen bisher ermittelten *allgemeinen Bauweisen* bei der Verwendung von Protein-, Kohlehydrat- und Lipoidmolekeln, und schließlich wird der Weg gewiesen, auf dem das Gefüge *polarisationsoptisch* erforscht werden kann[2].

I. Allgemeines über die Gestalt der Molekeln bei den Baustoffen von Zelle und Gewebe[3].

Der monomere Baustein der Zell- und Gewebestrukturen liefernden *Proteine* (wie Kollagen, Fibroin, Keratin, Myosin) leitet sich von *α-Aminosäuren* her. Diese sind gekennzeichnet durch eine einfache oder verwickelter gebaute (z. B. Ringe enthaltende) Kohlenstoffkette, die an einem Ende eine Carboxylgruppe (—COOH) und an dem ihr benachbarten α-Kohlenstoffatom eine Amino- ($—NH_2$) Gruppe trägt. Beispiele mit fortschreitender Komplikation der Kohlenstoffkette geben Glykokoll (Fig. 1a), Alanin (1b) und Leucin (1c). Mit Ausnahme des Glykokolls ist das α-Kohlenstoffatom

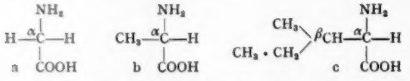

Fig. 1. Beispiele von α-Aminosäuren, nach steigender Komplikation der Kohlenstoffkette geordnet: a) Aminoessigsäure (Glykokoll), b) Aminopropionsäure (Alanin), c) α-Amino-β-methyl-β-äthyl-propionsäure (Isoleucin).

asymmetrisch, durch 4 *verschiedene* Substituenten abgesättigt, was optisches Drehungsvermögen (der Lösungen) nach sich zieht. Bei der Polymerisation verknüpft sich die Carboxylgruppe einer Aminosäure mit der α-Aminogruppe einer anderen unter Austritt von Wasser säureamidartig — wie es Fig. 2 für zwei Glykokollreste darstellt —, und indem die gleiche „peptidische" Bindung an den Enden des so entstandenen Komplexes fortschreitet, entstehen *Fadenmolekeln mit vielen hundert Aminosäureresten* (Polypeptidketten), deren Länge variiert (s. S. 481). Diese „Hauptvalenzketten" sind dadurch gekennzeichnet, daß in ihrer Achse immer 2 C-Atome mit 1 N-Atom abwechseln. Eine Eiweißkettenmolekel kann sich aus Aminosäureresten derselben oder verschiedener Art aufbauen; so nimmt man z. B. im Seidenfibroin einen Wechsel von Alanin- und Glykokollresten an (Fig. 3). Das

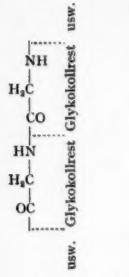

Fig. 2. Zwei Glykokollreste in peptidischer Bindung.

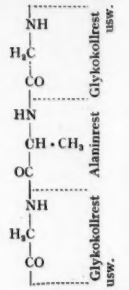

Abb. 3. Kettenstück einer aus abwechselnden Alanin- und Glykokollresten aufgebauten Seidenfibroinmolekel.

Achsenskelett der Fadenmolekel bleibt aber immer dasselbe, nur die einwertigen Radikale am mittleren (asymmetrischen) C-Atom ändern sich; ihre Art und Folge bedingt die chemischen Unterschiede dieser Eiweißkörper. Fig. 4 stellt Raumerfüllung und Anordnung der Atome in dem Kettenstück einer Seidenfibroinmolekel dar; die Identitätsperiode der Struktur längs der Kette umfaßt immer zwei Aminosäurereste.

Der *Streckungsgrad* der Eiweißfadenmolekeln *wechselt* nach Aussage des Röntgendiagramms bei den einzelnen Proteinen: die größte beobachtete Länge eines Aminosäurerestes beträgt 3,5 Å, so beim Seidenfibroin; beim Blutfibrin ist sie nur 3,35 Å, beim Kollagen 2,8 Å und beim α-Keratin (ungedehntes Haar) etwa 1,7 Å. Nach diesen Befunden muß man annehmen, daß die Ketten verschieden stark gewinkelten Verlauf haben. Insbesondere ist nach ASTBURY[1] beim α-Keratin die Kette zu Pseudodiketopiperazinringen gefältelt (Fig. 5b), die beim Dehnen des Haares unter Wasser soweit ausgereckt werden, daß die Länge eines Aminosäurerestes in dem jetzt vorliegenden β-Keratin (Fig. 5a) 3,38 Å beträgt. Andererseits kann sich auch das α-Keratin durch weitere Ringbildung bis auf die Hälfte seiner ursprünglichen Länge verkürzen (Superkontraktion) (Fig. 5c). Alle diese Verhältnisse werden erklärt aus der Anwesenheit von Querbrücken zwischen benachbarten Keratinfadenmolekeln (salzartige Bindung zwischen basischen und sauren Seitenketten, Schwefelbindung des Cystins), deren Natur und Verteilung das Maß der jeweiligen Streckung bestimmt. Auch

[1] F. KRAUSE, Naturwiss. **25**, 817—829 (1937).

[2] Für nicht näher belegte Einzelheiten verweise ich auf mein Buch: Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma. Protoplasmamonographie **11**. Berlin 1937.

[3] Vgl. K. H. MEYER u. H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930 — H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932 — W. T. ASTBURY, Fundamentals of fibre structure. London 1933 — F. HALLE, Kolloid-Z. **81**, 334—349 (1937).

[1] W. T. ASTBURY, Kolloid-Z. **69**, 340—351 (1934); vgl. auch die von H. MARK u. H. PHILIPP, Naturwiss. **25**, 119—124 (1937), gegebene Übersicht der neuen Arbeiten ASTBURYS; ferner F. HALLE, Anm. 3 auf nebenstehender Spalte.

in den Eiweiß*kristallen*, deren Röntgendiagramm *kugelige* Molekeln ankündet, scheinen stark gefältelte Fadenmolekeln vorzuliegen[1].

Die Molekel der *hochpolymeren Kohlehydrate* ist gekennzeichnet durch die Verkettung *ringförmiger* Die „glykosidische" Verknüpfung dieser Ringe erfolgt zwischen 1- und 4-C-Atom unter Austritt von Wasser durch das hier verbleibende O-Atom (Fig. 7). Dabei sind benachbarte Glykosereste immer um 180° schraubig gegeneinander verwendet (das Sauerstoffatom im Ring und die $-CH_2OH$-

Fig. 4. Raumerfüllung und Anordnung der Atome in einem Kettenstück des Seidenfibroins nach ASTBURY: Stickstoff schwarze, Sauerstoff gestrichelte, Kohlenstoff große, Wasserstoff kleine helle Kreise (nur die vom Beschauer aus sichtbaren Teile des räumlichen Modells sind dargestellt).

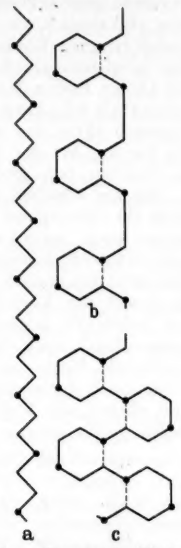

Fig. 5. Das gleiche Kettenstück einer Keratinfadenmolekel in verschiedenem Streckungszustand nach ASTBURY, schematisiert (nur die Stickstoffatome sind in der Fadenmolekel eingetragen): a) β-Keratin (maximale Dehnung), b) α-Keratin (Normalzustand), c) superkontrahiertes Keratin.

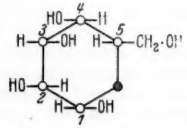

Fig. 6. β-Glykose ($C_6H_{12}O_6$). Im Ring die Kohlenstoffatome (1—5) hell, das Sauerstoffatom dunkel.

Zuckerreste durch *Sauerstoff*. Bei der pflanzlichen *Cellulose* und der tierischen, dem *Tunicin*, leitet sich das Kettenglied (Glykoserest) vom Traubenzucker, der β-Glykose her, einem Ring aus 5 C-Atomen (1—5) und einem O-Atom, der am 5-Kohlenstoffatom eine $-CH_2OH$-Gruppe, an den übrigen immer ein —H und ein —OH trägt (Fig. 6).

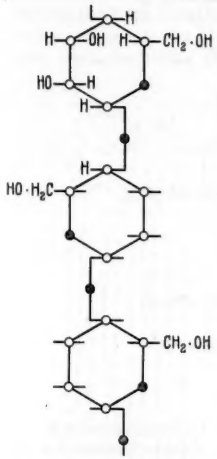

Fig. 7. Kettenstück einer Cellulose (Tunicin)-Fadenmolekel. (Helle Kreise Kohlenstoff, dunkle Sauerstoff.)

Fig. 8. Raumerfüllung und Anordnung der Atome in einem Kettenstück der Cellulose nach ASTBURY. (Sauerstoff gestrichelte, Kohlenstoff große, Wasserstoff kleine helle Kreise.)

Gruppe liegt von Glied zu Glied abwechselnd rechts und links in der Kette, vgl. Fig. 7), eine Folge der gegensätzlichen Stellung der OH-Gruppen am 1- und 4-C-Atom bei der β-Glykose (vgl. Fig. 6). Die Periode der Struktur längs der Kette umfaßt daher je zwei Glykosereste, einen „Cellobioserest", dessen Länge nach Aussage des Röntgendiagramms rund 10 Å beträgt. Da nach STAUDINGER[1] eine Cellulosemolekel 1000—2000 Zuckerreste umfassen kann, würde die Länge solcher Molekeln maximal bis 1 μ reichen, also bis in das Gebiet mikroskopischer Sichtbarkeit. Fig. 8 stellt die Raumerfüllung und Lage der Atome in einem Stück der Cellulosemolekel dar.

Mit der Cellulose nahe verwandt ist das pflanzliche und tierische *Chitin*: die Glieder der Kette sind hier Acetylglykosaminreste, zu je 2 einen „Chitobiose"rest liefernd; d. h. sie tragen am 2-Kohlenstoff die stickstoffhaltige Gruppe $-NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Fig. 9).

Während die Molekeln der bisher erwähnten Kohlehydrate, im ganzen betrachtet, Fadengestalt haben, muß man bei der *Stärke* und dem *Glykogen*

[1] Betreffs der polyhexagonal zyklisierten Ketten in Eiweißlösungen vgl. bei F. HALLE, Kolloid-Z. **81**, 334—349 (1937).

[1] H. STAUDINGER, Naturwiss. **25**, 673—681 (1937).

— hier fehlt die schraubige Verwendung benachbarter Zuckerreste um 180° (α-glykosidische Bindung!) — mit *Verzweigung* der Hauptvalenzketten rechnen, um den hohen Polymerisationsgrad und die vergleichsweise geringe Viskosität der Lösung dieser Stoffe in Einklang zu bringen: so besteht vielleicht beim Glykogen die Hauptkette nur aus etwa

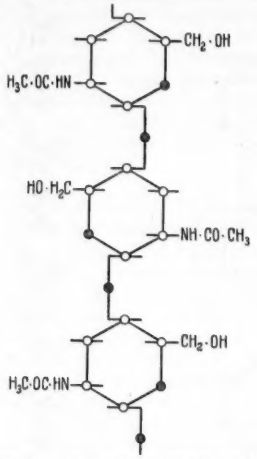

Fig. 9. Kettenstück einer Chitinfadenmolekel. (Helle Kreise Kohlenstoff, dunkle Sauerstoff.)

100 Glykoseresten, deren jeder aber 3 Seitenketten aus etwa 12—18 Zuckerringen trägt. Damit macht die Fadenform der „Linearkolloide" der mehr kugeligen Molekelgestalt der „Sphärokolloide" Platz (STAUDINGER, s. Anm. 1, S. 483, rechts).

Die tierischen *Fette* sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren. Die Molekel der *Fettsäuren* stellt gemäß röntgenographischer Untersuchung an orientierten Schichten (TRILLAT u. a.[1]) eine *gewinkelte Kette* aus einer *bestimmten* Anzahl (bei Stearin- und Oleinsäure 17, bei Palmitinsäure 15) von C-Atomen dar, die an einem Ende eine —COOH-Gruppe trägt und deren übrige Valenzen mit Wasserstoff abgesättigt sind. Fig. 10 gibt als Beispiel die Stearinsäuremolekel; würde zwischen den beiden mit × bezeichneten C-Atomen doppelte Bindung durch Austreten von je einem H-Atom hergestellt, so läge die ungesättigte Oleinsäure vor.

Fig. 10. Raumerfüllung und Anordnung der Atome in einer Stearinsäuremolekel ($C_{17}H_{35}COOH$) nach ASTBURY (Sauerstoff schraffierte, Kohlenstoff große, Wasserstoff kleine helle Kreise). Die Länge der Molekel beträgt etwa 20 Å.

[1] J.-J. TRILLAT, Les applications des rayons X. Paris 1930 — F. HALLE, Kolloid-Z. **56**, 77—97 (1931).

Drei Fettsäuremolekeln vereinen sich nun mit einer Glycerinmolekel unter Wasseraustritt zu Fett (Triglycerid), so wie Fig. 11a es erkennen läßt. Demnach kann eine Fettmolekel einem Bündel von drei Fettsäureresten verglichen werden, die am Carboxylende quer verbunden sind (Fig. 11b); sie besitzt also ähnlich wie die Molekeln von Eiweiß und hochpolymeren Kohlehydraten stäbige Gestalt, ist aber vergleichsweise *kurz* und von *festgelegter* Länge. Die beiden Enden der Fettmolekeln verhalten sich energetisch sehr verschieden: das Glycerylende ist chemisch aktiv, das andere inaktiv, ein Umstand, der für die Art der Verwendung dieser Molekeln im Feinbau von großem Einfluß ist (s. S. 488).

Bei den *Lipoiden* (Phosphatiden, Cerebrosiden) trägt ein Glycerylrest neben (1 oder) 2 Fettsäureketten noch (zwei bzw.) eine andere, phosphor- und stickstoffhaltige hydrophile Gruppe (Fig. 11c)[1]. Man stellt sich nach dem Vorgang von BUNGENBERG DE JONG[2] die Lecithinmolekel *stimmgabelförmig* vor, indem die beiden Paraffinketten, den Zinken entsprechend, nach der einen Seite hinweisen, die hydrophile Kette, gleich dem Stiel der Stimmgabel, nach der anderen (Fig. 11d). Die Lipoide sind ebenso wie Fette in *organischen Solventien löslich, quellen* aber *in Wasser* infolge der Anwesen-

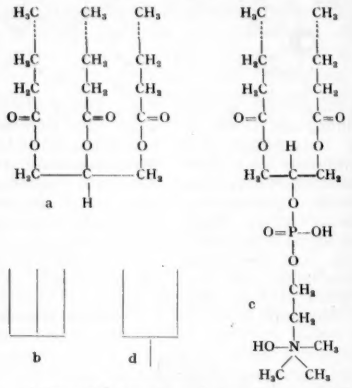

Fig. 11. a) Konstitutionsformel eines Fettes, b) Schema einer Fettmolekel, c) Konstitutionsformel des Lecithins, d) Schema einer Lecithinmolekel. (Die Fettsäureketten in a und c sind verkürzt [···] dargestellt.)

heit der nichtparaffinen, hydrophilen Anteile der Molekeln und liefern so weiche gelartige Systeme (Myelinfiguren). Damit sind die Fettsäuren in eine Form gebracht, welche sie im Stoffwechsel leichter angreifbar und zur gemeinsamen Verwendung mit anderen Gewebebausteinen geeignet macht, im

[1] Die Dicke einer Doppelschicht von Lecithinmolekeln beträgt nach TRILLAT 47 Å.

[2] Vgl. H. G. BUNGENBERG DE JONG, Protoplasma (Berl.) **24**, 198—218 (1935) und B. HUBERT, The physical state of Chlorophyll in the living plastid, Proefschrift, Univ. Leiden 1935.

Gegensatz zu den wasserfeindlichen Neutralfetten, die nur als Reservestoffe (Speicherfett) in der lebenden Substanz erscheinen.

II. Allgemeine Bauweisen bei der Verwendung von Protein-, Kohlehydrat- und Lipoidmolekeln.

Ein Blick über die heute vorliegenden polarisationsoptischen Befunde[1] an tierischen Geweben läßt erkennen, daß das Gefüge der Molekeln sich auf wenige *Typen* zurückführen läßt, die als *Fibrille, Folie, Sphärit, Lamelle* bezeichnet werden können. Diese verschiedenen Bauweisen verteilen sich nicht etwa nach Zellen oder Geweben einer bestimmten histologischen Zugehörigkeit; sie sind vielmehr eine Eigentümlichkeit der verwendeten Baustoffe.

Die *fibrilläre Bauweise* ist gekennzeichnet durch *Parallelisierung* von Fadenmolekeln nach *einer Richtung* (Fig. 12a, b). Sowohl bei *Proteinen* wie bei *linearkolloiden Kohlehydraten* (Tunicin, Chitin) verwirklicht, kommt sie im Organismus überaus weitverbreitet vor: Chitin- und Tunicinfasern, Myofibrillen[2], Fibrinfäden[3], Tonofibrillen (hierzu auch die Keratinfibrillen), kollagene Fasern, Schwanzfäden der Spermien, Cilien[4], Fasern der Kernspindel[5], Filopodien[6], Chromosomen[7], auch die spießförmigen chromatischen Abschnitte der Spermienköpfe[8] haben gemäß der optischen Analyse fibrillären Feinbau, so daß die *Fadengestalt*, die all diesen Bildungen zukommt, der *grobmorphologische Ausdruck der parallelorientierten Makromolekeln* ist.

Hinsichtlich der Festigkeit der Packung der Molekeln in den Fibrillen bestehen Unterschiede, wie der Vergleich von Filopodien, die sich unter Reizwirkung zu Plasmatropfen ballen können, etwa mit einer kollagenen Fibrille lehrt. Solches Verhalten wird u. a. durch das Maß von Wasser bestimmt, das sich zwischen den Fadenmolekeln befindet und in manchen Fällen (z. B. Filopodien) ihre gegenseitige Verschiebung erlaubt. Sobald aber genügende Annäherung erfolgt, treten *Kohäsionskräfte* zwischen den Fadenmolekeln in Tätigkeit, welche sie seitlich fest zusammenhalten. Ja diese VAN DER WAALSschen Kräfte führen nach Aussage des Röntgendiagramms oft (z. B. Chitin, Tunicin, Kollagen, Fibrin, Keratin, Fibroin) an zahlreichen Stellen die benachbarten Fadenmolekeln in *dreidimensional periodische* Ordnung über, so daß *kristalline* Bereiche entstehen, die durch die längs hindurchziehenden Ketten zusammenhängen (*Micellgefüge*, Fig. 12c; man beachte die auf dem Querschnitt d verwendete Stellung der Kristallite!). Bei diesem Kristallisationsvorgang verlieren die Molekeln ihr Hydratationswasser, das in die Gefügelücken gedrängt wird, die zwischen den gittermäßig geordneten Bereichen entstehen. Solche Auffassung vom Micellgefüge, von GERNGROSS, HERMANN und ABITZ[1] für Kollagen, von FREY-WYSSLING[2] für Cellulose vertreten, erscheint berufen, allgemein die ältere Vorstellung zu verdrängen, nach der völlig getrennte Kristallite (Micelle)

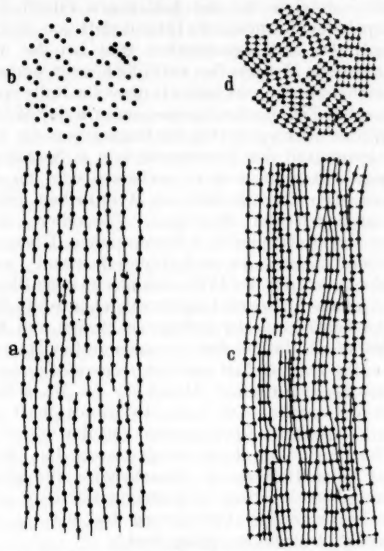

Fig. 12. Schema der fibrillären Bauweise: a) Parallelisierung von Fadenmolekeln, Längsschnitt, b) desgleichen im Querschnitt dargestellt; c) Raumgittermäßige Verknüpfung von Fadenmolekeln (Micellgefüge) im Längsschnitt, d) desgleichen im Querschnitt.

nur durch Kohäsionskräfte oder Kittsubstanzen zusammenhaften sollten. In einem solchen „micellaren System" sind die beiden Phasen (Micellgefüge und Gefügelücken bzw. die darin enthaltene Substanz) in sich kontinuierlich. Bei dem Micellgefüge der Proteinfasern spielt auch die Verbindung benachbarter Fadenmolekeln durch *Seitenketten* (s. S. 482) eine wesentliche Rolle; diese haben bei allen bisher näher geprüften Proteinen die gleiche Länge von 9,5 Å und verlaufen senkrecht zu den Ebenen, in denen die Ketten gewinkelt sind (ASTBURY).

Aus dem geschilderten Gefüge der Fibrille ergeben sich ihre *physikalischen Eigenschaften:* Zug-

[1] Vgl. mein in Anm. 2, S. 482, links, genanntes Buch.
[2] D. NOLL u. H. H. WEBER, Pflügers Arch. **235**, 234–246 (1934) — E. FISCHER, J. cellul. a. comp. Physiol. **8**, 503–514 (1936) — Cold Spring Harbor Symposia on Quant. Biol. **4**, 214–223 (1936).
[3] M. v. DUNGERN, Z. Biol. 136–150, **1937**.
[4] W. J. SCHMIDT, Protoplasma (Berl.) **28**, 18–22 (1937).
[5] W. J. SCHMIDT, Biodynamica **1936**, Nr 22.
[6] W. J. SCHMIDT, Protoplasma (Berl.) **27**, 587–598 (1937).
[7] W. J. SCHMIDT, Naturwiss. **25**, 506–507 (1937).
[8] W. J. SCHMIDT, Arch. exper. Zellforsch. **19**, 352 bis 360 (1937).

[1] GERNGROSS, HERMANN u. ABITZ, Biochem. Z. **228**, 409–425 (1930).
[2] FREY-WYSSLING, Protoplasma (Berl.) **25**, 261–300 (1937) — Ber. dtsch. bot. Ges. **55**, (119)–(132) (1937).

festigkeit — letzten Endes auf den Valenzkräften beruhend, welche die Kettenglieder verbinden —, geringe Knickfestigkeit, Längsspaltbarkeit, Quellung in der Quere bei fast gleichbleibender Länge, einachsige Doppelbrechung mit der optischen Achse parallel der Länge.

Von diesen Eigenschaften wird die ***Zugfestigkeit*** im Organismus vielfach ausgenutzt (kollagene Fasern, Tonofibrillen), wobei die Länge der Fibrillen stets in die Richtung der Beanspruchung fällt (Beispiel: Sehne); ja auch druckfeste Gebilde können durch geeignete Anordnung zugfester Elemente entstehen (so der kollagenen Fibrillen im Knorpel, der chitinösen im Hautskelett von Arthropoden). Die ***Längsspaltbarkeit*** tritt bei der Vermehrung von Myofibrillen auffällig hervor, und eine physiologisch überaus bedeutungsvolle Rolle spielt sie bei der ***Teilung der Chromosomen*** in der Mitose.

Weiter aber verwertet der Organismus die vom Streckungsgrad der Proteinmolekeln (s. S. 482) abhängige ***Fähigkeit***, sich zu ***verkürzen*** oder zu ***verlängern***. Die ***Kontraktilität*** von Myofibrillen, Cilien, Schwanzfäden der Spermien, Filopodien, Zugfasern der Kernspindel, Chromosomen (Übergang vom leptotänen zum pachytänen Zustand), auch die Kontraktilität des Protoplasmas im eigentlichen Sinne ist hierauf zurückzuführen[1], ebenso die ***thermische Verkürzung der kollagenen Fasern*** und ***Elastoidinfäden***[2], die bei dem letztgenannten Material fast völlig ***reversibel*** ist und ein ***feinbauliches*** (***nicht*** chemisch-energetisches) ***Modell für die Muskelkontraktion*** darstellt. Die nahe Verwandtschaft der Kontraktilität des Protoplasmas mit der von Myofibrillen wird vor allem belegt durch die „Myopodien" des Heliozoons *Acanthocystis*, die gleich anderen Pseudopodien langsam auswachsen, aber einer blitzschnellen Verkürzung bis auf $^1/_{50}$ der ursprünglichen Länge fähig sind[3].

Die *gummiartige Dehnbarkeit* der *elastischen Fasern*, die bei Organen wechselnder Form oder schwankenden Volumens zur Geltung kommt, hängt mit starker Fältelung und geringer Ordnung der Fadenmolekeln im unbeanspruchten Material zusammen: erst bei der Dehnung werden sie parallelisiert und ausgereckt, womit ihre Verlängerungsmöglichkeit ein Ende erreicht, aber zugleich Verkürzungsbestreben gewonnen ist. Im gedehnten Zustande ähneln die elastischen Fasern in ihren mechanischen (Zugfestigkeit, Spaltbarkeit), röntgenographischen und optischen Eigenschaften (s. oben) den kollagenen[4].

Bei der ***Bildung von Fibrillen*** treten in dem von der Zelle bereitgestellten spezifischen Material (z. B. Praekollagen) zuerst reaktionsfähige Keime (siehe S. 481) auf, die durch Polymerisation zu Fadenmolekeln werden, welche sich verlängern und zugleich parallelisieren bzw. raumgittermäßig ordnen. Durch Fortschreiten der Polymerisation an den freien Enden der bereits in die Fibrille eingebauten Fadenmolekeln ***„wächst"*** diese in die Länge und durch seitlichen Anschluß weiterer Fadenmolekeln oder bereits parallelisierter Komplexe in die Dicke. Im allgemeinen vollziehen sich diese Vorgänge sehr langsam; bei der Bildung der Fibrinfäden im Blut und dem Auswachsen der Filopodien, auch wohl bei dem Auftreten von Pol- und Spindelfasern aber so schnell, daß die Verlängerung unmittelbar beobachtet werden kann.

Die Fibrillenanlagen stellen sich in die Richtung der *im Gewebe herrschenden Spannungen* ein, und so dürfte es sich erklären, daß der Verlauf der kollagenen Fasern jeweils der lokalen Beanspruchung entspricht. Ein besonders schönes Beispiel dieser Art bietet die ***Verknüpfung der einzelnen Myofibrillen mit Sehnenfibrillen***[1] bei den Wirbeltieren: Beide entstehen in einer gemeinsamen syncytialen, mesenchymatischen Anlage, und zwar die Myofibrillen zuerst. Durch ihre schon in embryonaler Zeit auftretenden Zuckungen ordnen sie das praekollagene, in Fibrillenbildung begriffene Material an ihren freien Enden, so daß immer genau in der Verlängerung einer Myofibrille eine Sehnenfibrille entsteht. Die ungewöhnlich feste Verbindung der beiderlei Fibrillen — bekanntlich zerreißt eher der Muskel als die Verbindung von Muskel und Sehne — darf man vielleicht so deuten, daß die Kettenmolekeln des Myosins durch solche von Kollagen weitergeführt werden. Ähnlich verhält es sich auch wohl bei der Ausbildung von Tonofibrillen in Epithel, an dem Muskeln ansetzen (Arthropoden, Haut der Anuren).

Künstliche Fibrillen aus tierischen Gewebebaustoffen können sich sowohl in Lösungen freiwillig bilden, wie in dünnen Kollagenlösungen leimgebende Fäserchen entstehen[2], oder sie lassen sich aus konzentrierteren Lösungen durch Fadenziehen oder Ausspritzen in härtende Flüssigkeiten herstellen, so bei Myosin[3] und Schleim, auch Nukleinsäure. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmen die künstlichen Fibrillen oft weitgehend mit den im Organismus entstandenen überein. Bei der Herstellung der *Spinnfäden* von Spinnen und Schmetterlingsraupen (Seidenfibroin) und der Bildung des Byssus der Muscheln bedient sich der Organismus desselben Verfahrens: Sekrete werden aus feinen Öffnungen herausgepreßt oder -gezogen und dadurch die Fadenmolekeln ausgerichtet, worauf der Faden in dem umgebenen Medium (Luft, Wasser) sogleich erstarrt.

Die *Folie* ist gekennzeichnet durch *Parallelisierung* der *Fadenmolekeln* nach einer *Ebene*, bei im übrigen wirrem Verlauf darin (Fig. 13). Sie entsteht aus Proteinen und linearkolloiden Kohle-

[1] Vgl. W. J. SCHMIDT, hier Anm. 6, S. 485, links.
[2] E. FAURÉ-FREMIET, J. Chim. physique **34**, 125—135 (1937).
[3] TH. W. ENGELMANN, Pflügers Arch. **25**, 538—565 (1881).
[4] Näheres bei W. J. SCHMIDT, s. hier Anm. 6, S. 485, links.

[1] W. J. SCHMIDT, Z. Zellforsch. **24**, 336—359 (1936).
[2] A. NAGEOTTE, C. r. Soc. Biol. Paris **104**, 156 bis 159 (1930).
[3] H. H. WEBER, Pflügers Arch. **235**, 205—233 (1933).

hydraten auf der *Oberfläche* von Zellen (Kutikularbildung) oder an inneren Grenzflächen; dabei verlaufen die Fadenmolekeln stets *längs* der Oberfläche, nie senkrecht dazu (ein Satz, der bereits für die Eiweißmolekeln in der Oberfläche des Plasmas einer Amöbe seine Gültigkeit hat). So erhält die Oberfläche durch die Anlagerung der Fadenmolekeln Zusammenhalt. Bedingung für die Bildung einer Folie scheint auch *gleichmäßige Spannung in der Oberfläche* nach allen Richtungen zu sein; bei Vorherrschen von Spannungen in bestimmter Richtung geht der wirre Verlauf der Fadenmolekeln in der Fläche verloren, und es entstehen z. B. fibrillär differenzierte Kutikulen. Für die Ausbildung von Micellgefüge in Folien gilt das bei Fibrillen Gesagte (s. S. 485).

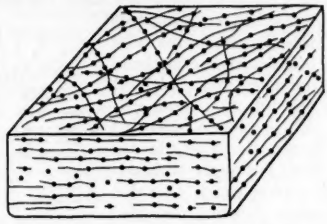

Fig. 13. Schema des Folienbaues.

Künstlich kann man Folienstruktur aus Gewebebaustoffen erzeugen durch Eintrocknen ihres Sols (z. B. Gelatine, Hühnereiweiß, Nucleinsäure) auf Glas, auch durch Pressen und Trocknen des Hydrogels zwischen zwei Platten; in beiden Fällen legen sich die Fadenmolekeln mit der Länge parallel zur Unterlage.

Die Senkrechte auf der Folie ist optische Achse und zugleich Richtung größter Quellung, während bei der Fibrille optische und Quellungsachse senkrecht zueinander stehen (s. S. 486). Spaltbarkeit (parallel der Fläche) tritt bei Folien meist nicht deutlich hervor, weil auch zwischen übereinanderliegenden Schichten Verfilzung besteht. Ein sehr lehrreiches Beispiel für Folienbildung liefert das Chitin, welches, meist fibrillär differenziert, in der kugeligen *Eischale von Ascaris*[1], wohl auch in vielen dünnen Kutikulen von Insekten und Krebsen Folienstruktur besitzt. Eiweißfolien liegen in der Befruchtungsmembran des Seeigeleies[2] und den Neurokeratinanteilen der Markscheide[3] vor.

Der *Sphärit* ist gekennzeichnet durch *radiäre Anordnung gestreckter Molekeln* um einen *Punkt* herum. Solche Bauweise kennt man meines Wissens weder bei Proteinen noch bei linearkolloiden Kohlehydraten (Chitin, Tunicin); dagegen beherrscht sie geradezu den Feinbau der *Stärke* (einschließlich Paramylum der Euglenen), deren Körner auch bei einer von der Kugel abweichenden Form zwischen gekreuzten Nicols stets auf sphäritischen Bau hinweisende Erscheinungen darbieten[1]. Anscheinend ist bei den erstgenannten unverzweigten Fadenmolekeln das Bestreben, sich durch Polymerisation zu verlängern und untereinander und zu Oberflächen zu parallelisieren, so groß, daß radiäre Anordnung weniger Molekeln um einen Punkt herum, wie sie im Augenblick der Entstehung eines Sphäriten vorauszusetzen wäre, eine labile Lage bedeuten würde. Die verzweigten (s. S. 484) Stärkemolekeln dagegen, bei denen die Polymerisation auch in Seitenketten sich vollzieht, erscheinen geradezu berufen zu sphäritischer Bauweise: Stellt man sich vor, eine Anzahl solcher Molekeln begegne sich mit den Enden der Hauptketten in einemPunkte, während die sich entfaltenden Seitenketten mit ihren freien Enden radial nach außen weisen, also die Lücken zwischen den divergierenden Hauptketten füllen und deren Parallelisierung verhindern, dann hat man ein Bild, das ARTHUR MEYERS Vorstellungen vom Aufbau des Stärkekorns aus „Trichiten", die sich nach außen hin verzweigen, ins Molekulare übersetzt. Der raumgittermäßige Zusammenhalt ist in den Stärkekörnern auffallend schwach: bei ihrem Zerdrücken verschwinden Röntgendiagramm und Doppelbrechung. Das hängt wohl nicht nur mit der Einlagerung von Wasser zusammen, sondern auch noch mit der α-glykosidischen Bindung der Zuckerreste, welche die Molekeln weniger stabil macht; sie scheinen die Neigung zu haben, sich einzukrümmen[2].

Die tierische Stärke, das *Glykogen*, tritt im Organismus niemals bestimmt geformt auf, und seinen „Körnern" oder „Schollen" scheint Doppelbrechung stets zu fehlen. Das so zutage kommende Widerstreben, sich molekular zu ordnen, hängt wohl mit der mehr *kugeligen* Gestalt der Glykogenmolekeln (s. S. 484) zusammen. Ob das von BÜTSCHLI als *Paraglykogen* bezeichnete, im Plasma der Gregarinen und einiger parasitärer Ciliaten vorkommende Kohlehydrat, dessen Körner gleich denen der Stärke Polarisationskreuze darbieten, wirklich dem Glykogen näher steht als dem Amylum, erscheint angesichts solcher Optik doch recht zweifelhaft.

Wir finden also sphäritischen Bau bei *den* hochpolymeren Kohlehydraten, die als *Reservestoffe* im Körper gestapelt werden und, erst in ihre monomeren Baugruppen zerlegt, zum Aufbau von Gewebestrukturen (Chitin, Cellulose) oder aber als Energiespender dienen. (Über „sphäritischen" Bau bei Lipoiden s. S. 489.)

Die *Lipoid*molekeln mit einem aktiven und inaktiven Pol (s. S. 484) haben die ausgesprochene Neigung, *uni-* oder *bimolekulare Lamellen* zu bilden, d. h. Schichten, in denen — im Gegensatz zu den Eiweiß- und Kohlehydratfolien — die

[1] W. J. SCHMIDT, Z. Zellforsch. **25**, 181—203 (1936).
[2] J. RUNNSTRÖM, Protoplasma (Berl.) **4**, 388—514 (1928); ferner noch unveröffentlichte Beobachtungen des Verf.
[3] W. J. SCHMIDT, Z. Mikrosk. **54**, 159—166 (1937).

[1] V. CZURDA, Beih. Biol. Zbl. **45**, 97—254 (1929).
[2] FREY-WYSSLING, Protoplasma (Berl.) **25**, 261 bis 300 (1936).

Molekeln senkrecht zur Fläche verlaufen und deren *Dicke* also *ein* oder *zwei Molekellängen* beträgt. Dabei liegen bei einer unimolekularen Lamelle (*A*) sämtliche aktive Pole der Molekeln auf der einen, sämtliche inaktive auf der anderen Oberfläche; bei einer bimolekularen Lamelle aber kehren die beiden unimolekularen Partner gleichsinnige Molekelpole einander zu (*B*, *C*, *D*, Fig. 14).

Diese Bauweise wurde auf folgendem Wege ermittelt: Nach LANGMUIR, HARKINS, DEVAUX[1] u.a. breitet sich ein bestimmtes Volum Öl auf der Wasseroberfläche zu einem bestimmten Areal aus, das sich nicht vergrößern läßt, ohne das Ölhäutchen zu zerreißen; eine Berechnung der Dicke der Ölschicht aus ihrem Areal und dem verwendeten

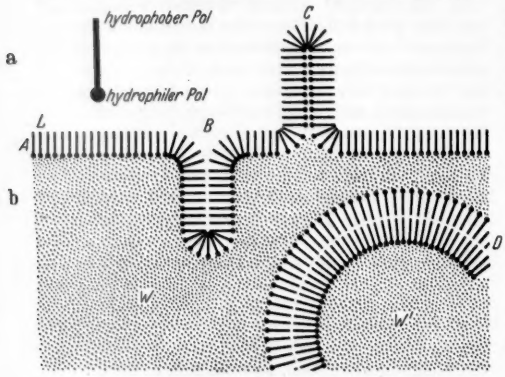

Fig. 14. Lamellärer Feinbau (Lipoide): a) Schema einer Lipoidmolekel mit hydrophobem und hydrophilem Pol; b) *A* unimolekulare Lamelle auf der Grenze Wasser (*W*) —Luft (*L*), *B* Bimolekulare Falte in Wasser (hydrophile Molekelpole nach außen), *C* Bimolekulare Falte in Luft (hydrophile Pole nach innen), *D* Bimolekulare Lamelle einen — nur zum Teil dargestellten — Wassertropfen (*W'*) umschließend.

Ölvolum führt zu Werten von etwa 1 mμ. Weiter ergibt ein Vergleichsversuch mit Ölen, deren Molekeln (gemäß ihrer Konstitutionsformel) verschiedene Länge haben, und Berücksichtigung der in der verwendeten Menge enthaltenen Molekelzahl, daß der von *einer* Molekel auf der Wasseroberfläche beanspruchte Platz gleichbleibt. Das wird nur verständlich, wenn die Molekeln in *einfacher Schicht* mit der *Länge senkrecht* auf der Wasseroberfläche stehen: der *Querschnitt* der Molekeln verschiedener Länge ist gleich. Andererseits kündet das Röntgendiagramm dünner orientierter Schichten fester Fette auf Metalloberflächen eine Lamellierung an, deren Periode *zwei* Molekellängen entspricht[2]. Schon chemische Betrachtung legt nahe, daß die auf dem Wasser (bzw. dem Metall) orientierten Fettmolekeln ihren hydrophilen Glycerinrest dem Wasser (bzw. dem Metall), den hydrophoben Paraffinrest der Luft zukehren; und feste Fette orientieren sich besser auf Unterlagen, mit denen sie chemische Bindung eingehen können (auf Metall und Glas besser als auf Quarz). Ja, nach DEVAUX besitzt eine auf Wasser erstarrte Lamelle von Wachs, Paraffin u. dgl. eine *benetzbare* — dem Wasser zugekehrte! — und eine *unbenetzbare* — der Luft zugewandte! — Fläche. Gleiches wie für die Fette gilt auch für die Lipoide (z. B. Lecithin).

Aus dem Gesagten ergibt sich weiter folgendes: Auf der *Grenzfläche Wasser* (*W*)—*Luft* (*L*) bildet ein Lipoid unter genügender Ausbreitung eine *uni*molekulare Schicht (*A*, Fig. 14) mit senkrecht orientierten Molekeln, deren hydrophiler Pol (schematisch durch Punkt gekennzeichnet, Fig. 14a) dem Wasser zugekehrt ist. *Innerhalb ein und desselben* Mediums aber sind nur *bi*molekulare Schichten (oder Vielfache von solchen) möglich (*D*, Fig. 14); denn nur so läßt sich erreichen, daß auf beiden Seiten der Lamelle der vom Medium verlangte Molekelpol nach außen weist, also der orientierende Einfluß des Mediums zur Ruhe kommt. Dabei wird *je nach der Art* des Mediums der hydrophile oder aber der hydrophobe Molekelpol außen liegen: Man stelle sich vor, aus der dünnen Lamelle auf der Oberfläche des Wassers (*A*, Fig. 14) bilde sich eine Falte, einmal ins Wasser hinein (*B*, Fig. 14), das andere Mal in Luft hinein (*C*, Fig. 14). Im ersten Falle (*B*) liegen die Molekeln in der bimolekularen Lamelle mit den hydro*philen* Polen nach außen, wie es die Berührung mit Wasser verlangt, im anderen (*C*) mit den hydro*phoben*, so wie es dem Kontakt mit Luft entspricht. Ein freier Querschnitt einer bimolekularen Lamelle ist unstabil, weil die bloßliegenden Längsseiten der Molekeln die orientierende Wirkung des Mediums herausfordern würden; daher rundet sich der *Rand* einer bimolekularen Lamelle ab (wie *B* und *C* in Fig. 14), oder die Lamelle schließt sich zu einer *Kugel* (bei *D*, Fig. 14, nur zum Teil dargestellt) oder zu einem an den Enden kugelig abgerundeten *Zylinder* (Fig. 15). Es ist also möglich (*D*, Fig. 14), daß in Wasser ein Wassertropfen durch eine bimolekulare Fettlamelle von der Umgebung abgegrenzt bleibt — so auch Vakuolen mit wässerigem Inhalt in dem hydrophilen Cytoplasma oder dieses Plasma selbst gegen umgebendes Wasser (vgl. Fig. 14).

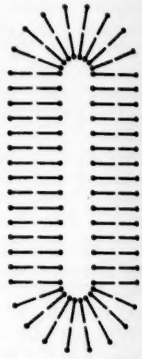

Fig. 15. Lipoidzylinder (Myelinschlauch) mit kugeligen Endflächen im Längsschnitt.

Die Anwesenheit *einer* Lamelle mit orientierten Molekeln führt bei genügendem Baumaterial zur geordneten Anlagerung *weiterer* Lamellen und so

[1] H. E. DEVAUX, J. Physique et Radium 7 (II), 237 bis 273 (1931).

[2] J. J. TRILLAT, Les applications des rayons X. Paris 1930.

entstehen geschichtete Systeme („*smektische Bauweise*", Fig. 16). In ihnen können (bei weicheren Fetten, Ölen, Seifenblasen, Myelinfiguren) die bimolekularen Lamellen übereinander*gleiten*, und zwar dort, wo inaktive Molekelpole zusammenstoßen („Gleitflächen" *G*, Fig. 16), während die einander zugekehrten aktiven Pole benachbarter Molekeln aneinanderhaften (bei *S*), bei gequollenen Lipoiden durch Hydratationswasser gehalten. (Mit solchem Gleiten hängt auch die

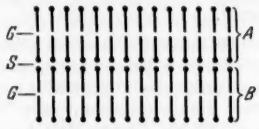

Fig. 16. Smektisches Lipoidsystem aus zwei bimolekularen Lamellen *A* und *B*: *G* Gleit-, *S* Spaltflächen.

Schmierwirkung der Fette zusammen.) Andrerseits trennen sich am Ort der hydrophilen Molekelpole (*S*, Fig. 16) die Lamellen durch Eindringen von Wasser wieder leicht voneinander und das System *spaltet* sich so in gröbere oder feinere und schließlich bimolekulare Lamellen auf („Spaltflächen"), wie das J. NAGEOTTE[1] an Myelinfiguren, die aus Lecithin oder Gehirnextrakt in Wasser hergestellt waren, so schön beobachtet hat. Mit der hydrophilen Oberfläche der Myelinschläuche hängt es zusammen, daß sie weder aneinander noch an Glas haften; nur ihr Querschnitt, an dem die Längsseiten der Molekeln freiliegen, hat diese Eigenschaft (NAGEOTTE).

Lamelläre Bauweise ist also typisch für *Lipoide*[2]. Wie schon erläutert, nehmen bei freier Entfaltung hydrophile Lipoide oft die Gestalt solider oder hohler *Kugeln* oder *Zylinder* mit abgerundeten Enden an (vgl. Fig. 15). Solche Kugeln aus bimolekularen Lamellen erinnern an die sphäritische Bauweise; während aber dort konzentrische Schichtung der Ausdruck zeitlich nacheinander entstandener Zonen ist, hängt sie bei den Lipoiden innig mit dem lamellären Feinbau zusammen. Sehr schlanke Zylinder aus Lipoiden können in der Form Fibrillen ähneln, unterscheiden sich aber von ihnen tiefgehend durch Querorientierung der Molekeln, während diese bei den Fibrillen längs ziehen. Nur eine scheinbare Ausnahme davon bilden die leicht vergänglichen quergestreiften „Stäbchen mit Rotationsgesimse" — ihre Formgebung weicht freilich schon merklich von der Fibrillengestalt ab —, die NAGEOTTE aus gewissen Seifen in verdünntem Alkohol erhielt; in ihnen verlaufen die Molekeln längs. Diese „Puppenstäbchen" sind strukturell als eine Säule aus übereinandergeschichteten kreisförmigen *Plättchen* verschiedenen Durchmessers von smektischer Bauweise aufzufassen. Alle diese fadenartigen Gebilde aus Lipoiden besitzen *geringe* Zugfestigkeit.

Bei (Ölen und) hydrophilen Lipoidsystemen (z. B. Myelinfiguren) sind die Molekeln — oder, wenn diese in kleinsten Bereichen zu Kristalliten zusammengeschlossen sind, diese — in der Lamelle gegeneinander verschiebbar, so daß fremde Stoffe leicht eindringen oder gar die Lamelle durchwandern können, ohne daß diese ihren Zusammenhalt verliert. Dabei werden — ebenso wie bei den andern Bautypen — die eingedrungenen Stoffe oft orientiert, wie z. B. die *dichroitische* Färbbarkeit von Myelinfiguren lehrt[1]. Ja Cholesterin, das in Wasser nicht löslich oder quellbar ist und für sich allein keine Myelinfiguren liefert, wird durch Zugabe von Lecithin myelinisierbar; nach BUNGENBERG DE JONG und SAUBERT[2] wirken die zwischen die Oleatmolekeln eingeschalteten Cholesterinmolekeln verdichtend auf die Lamelle.

Wenn nach unseren Darlegungen Kohlehydrat- und Eiweißmolekeln sich *parallel* zu Grenzflächen ordnen (s. S. 487), Lipoidmolekeln aber *senkrecht* dazu, dann besteht schon eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß in *Eiweißlipoidsystemen* die *Lipoidmolekeln* (*L*) *quer* zu den *Eiweißmolekeln* (*E*) verlaufen (Fig. 17). Da die Längsseiten der Eiweiß-

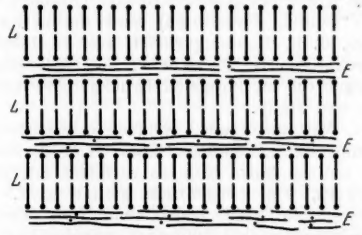

Fig. 17. Eiweißlipoidsystem: *L* Lipoidlamellen, *E* Eiweißfolien.

molekeln hydrophil sind (Hydratation), so werden die Molekeln der bimolekularen Lamelle (oder mehrerer Schichten von solchen) dem Eiweiß ihre *hydrophilen* Pole zukehren. Gekreuzte Orientierung der Molekeln in Eiweißlipoidsystemen ist optisch in den Außengliedern der Sehzellen der Wirbeltiere[3], der Markscheide des Nerven[4] und im Erythrozytenstroma[5] nachgewiesen. Und nach FREY-WYSSLING baut sich auch ein Chlorophyllkorn aus abwechselnden Lipoid- und Eiweißschichten in solchem Gefüge auf[6]. (Für die Einlage-

[1] Morphologie des gels lipoides etc. Act. sc. et industr. Nr 431—434. Paris 1936.

[2] Auch *Eiweiß*lösungen bilden auf der Wasseroberfläche *unimolekulare Schichten*, aber die Molekeln liegen mit der Länge der Wasseroberfläche parallel, vielleicht in polyhexagonal-zyklisierter Form (siehe Anm. 1, S. 483, links).

[1] W. NEURATH, Z. Zellforsch. **27**, 437—449 (1937).

[2] Protoplasma (Berl.) **28**, 352—359 (1937).

[3] W. J. SCHMIDT, Z. Zellforsch. **22**, 485—522 (1935).

[4] W. J. SCHMIDT, Z. Mikrosk. **54**, 159—166 (1937).

[5] F. O. SCHMITT, R. S. BEAR u. E. PONDER, J. cellul. a. comp. Physiol. **9**, 89—92 (1936).

[6] FREY-WYSSLING, Protoplasma (Berl.) **29**, 279 bis 299 (1937).

rung von Wachs in Cellulose gilt entsprechendes[1].) Auch wenn maskierte Zellipoide durch Eingriffe zur Abscheidung gebracht werden, wie es z. B. FAURÉ-FREMIET[2] bei Leukozyten beschrieben hat, stehen gemäß der Optik die Lipoidmolekeln senkrecht zur Plasmaoberfläche und also zur Länge der Proteinmolekeln. Man wird annehmen dürfen, daß nicht nur an der Oberfläche nackten Plasmas, sondern auch an den inneren (Kern-, Plasma- u. dgl.) Grenzflächen der Zelle das geschilderte Lipoideiweißgefüge sich ausbildet, dessen wichtige Rolle für Stoffaufnahme und -wanderung oft erörtert wurde. (Schluß folgt.)

[1] M. MEYER, Naturwiss. **25**, 539 (1937).
[2] FAURÉ-FREMIET, Protoplasma (Berl.) **6**, 521—609 (1929).

Gedanken zur Gestaltung der Erde.

Von S. VON BUBNOFF, Greifswald.

In einer außerordentlich inhaltsreichen, unser Wissen über die Entwicklung und Gestaltung der Erdoberfläche in glücklichster Form zusammenfassenden Darstellung weist FRANZ KOSSMAT auf die auffallende polare Asymmetrie der Erde hin:

Der Nordpol liegt in einem Meeresbecken, welches von alten Festländern umgeben wird; der Südpol liegt im alten, früh versteiften „Block" der Antarktis.

Die Nordkontinente (Amerika, Europa, Asien) zeigen während der Erdgeschichte eine vorwiegende Tendenz zum Wachstum durch Angliederung neuer Faltengürtel; die Südkontinente (Südamerika, Afrika, Antarktis, Australien und Vorderindien, welches geologisch auch zu diesen gehört) erleiden in der Erdgeschichte einen fortschreitenden Zusammenbruch.

Die Kerne der Nordkontinente (Kanada, Baltischer Schild, Ostsibirien) sind durch Faltengebirge, d. h. Pressungsgürtel, von meridionaler Erstreckung getrennt; zwischen den Südkontinenten liegen die meridionalen Bruchgebiete des Atlantik und Indik.

Die Mittelmeerzone, welche in äquatorialer Richtung als „Schwäche"-Zone oder Faltungsgürtel um die ganze Erde zu verfolgen ist, bildet keineswegs, wie gelegentlich gesagt wird, eine Symmetriezone: die sich nacheinander angliedernden Faltenzonen kaledonischer, variscischer und alpiner Zeit sind nur am Südsaum der Nordkontinente vollständig entwickelt; sie fehlen teilweise dem Nordsaum der Südkontinente: so besitzt Nordostafrika (Ägypten, Arabien) keinen deutlichen vortertiären Faltensaum, und im nördlichen Vorderindien fehlt ein solcher ebenfalls. Historisch betrachtet, ist der Bau der mediterranen Faltenketten recht einseitig und eben auf eine Vergrößerung der Nordkontinente eingestellt.

Es verlohnt sich, auf diese Gegensätzlichkeit noch näher einzugehen.

So ist es vor allem bemerkenswert, daß der Rhythmus des erdgeschichtlichen Geschehens in der Nord- und Südhalbkugel vielfach ein verschiedener ist: weder die großen Meeresüberflutungen und Meeresrückgänge (Epirogenesen) noch die Zeiten intensiver gebirgsbildender Bewegungen (Tektogenesen) fallen genau zusammen. Die klimatischen Verhältnisse zeigen häufig keine symmetrische zonare Verteilung gegen den heutigen Äquator. Einige Lagerstätten, insbesondere die als geologischer Indikator sehr wichtigen Kohlen, sind, wie ich kürzlich betont habe, erstens in der Nordhalbkugel größenordnungsmäßig reicher, zweitens an andere Zeiten (Karbon, Jura, Tertiär) gebunden als im Süden (Permo-Trias).

Wichtig ist auch die Anlage der alten, primären Kerne der Festländer. In der Nordhalbkugel haben wir drei derartige Kerne: Kanada und Grönland, Skandinavien und Finnland, Mittelsibirien, welche einen auffallend ähnlichen Bau besitzen. Es sind flache Aufbuckelungen des meist stark umgewandelten vorkambrischen Sockels, welche peripherisch von einem flachliegenden Saum paläozoischer Sedimente umgeben werden; man bezeichnet sie als Schilder. Diese Anordnung zeigt, daß die drei Schilder jedenfalls schon vor dem Kambrium getrennt und vorgebildet waren. Später wurden sie von Faltengürteln umringt, welche sie teilweise zu Einheiten zusammenschweißen, ohne sie im Inneren stärker zu deformieren. Auf dieser Faltensaumbildung beruht die recht deutliche V-Form in der Umrahmung dieser Kerne. So entstand zwischen Grönland—Kanada und Skandinavien im Silur-Devon das Kaledonische Gebirge (welches später wieder teilweise im Skandik und Nordatlantik einbrach); zwischem dem Skandinavisch-Russischen und Sibirischen Schild wurde im Permo-Karbon der Ural als „Schweiß-Zone" gebildet; Sibirien und Kanada wurden zwar nie restlos vereinigt, umgaben sich aber an der zugekehrten Seite im Mesozoikum und Tertiär mit den peripherischen Säumen der ostasiatischen Faltenbögen und amerikanischen Kordilleren.

Den Kontinentalkernen der Südhalbkugel fehlt diese kennzeichnende Schildform: Afrika zeigt eher eine Schüsselgestalt mit aufgebogenen Rändern im W und O; Vorderindien und Antarktis sind ein eingerumpftes Hochland mit Randbrüchen; Südamerikas alte brasilianische Masse ist im O hoch herausgehoben und sinkt nach W flach unter jüngere Gesteine ab; Australien zeigt umgekehrt im W eine Heraushebung des alten Kernes, der ostwärts unter einer paläozoischen Decke verschwindet. Nur im andinen Gebiet einerseits, in Ostaustralien andererseits und andeutungsweise im Süden Afrikas besteht ein jüngerer Faltengebirgsgürtel. Allenfalls könnte man also die gesamte Masse der Südkontinente als *einen* ungeheuren flachen Schild betrachten, von dem Teile im Atlantik und Indik versanken, unter Aufbiegung der

Ränder der stehengebliebenen Schollen (Randwulstbildung). Diese Auffassung entspricht auch der geologischen Geschichte, welche eine frühere Verbindung der Teile zu einem gewaltigen Gondwanakontinent annehmen muß, welcher erst in der Mittelzeit der Erde zerbrach. Diesem großen Gondwanakontinent stehen also im N drei primär getrennte Schilder gegenüber.

Auffallend ist schließlich auch die oft betonte Zuspitzung der Südkontinente nach S, ein Merkmal, welches die Nordkontinente weder in gleicher Richtung noch spiegelbildlich besitzen.

Diese weit in die Erdgeschichte zurückzuverfolgende Asymmetrie scheint mir stark gegen eine ursprüngliche Pangäa, einen primären einheitlichen Urkontinent, zu sprechen. Zum mindesten die Äquatorialzone war als trennende Furche wohl schon sehr früh vorhanden. Das jüngere Vorkambrium liegt z. B. als wenig metamorphes, zum Teil sehr mächtiges Sediment in Mitteleuropa (Bretagne, Böhmen) und Zentralasien (Altai, China), während es weiter im N und auch im S teils fehlt, teils durch stark metamorphe und intensiv gefaltete oder wiederum durch wenig mächtige, terrigene Schichten vertreten ist. Mir scheint daher eine primäre Sonderung der Festländer in zwei polare Kappen viel wahrscheinlicher, wobei die jedenfalls sehr frühe Zerlegung der nördlichen in 3 Schilder bemerkenswert ist.

Dieser polaren Asymmetrie der Erdrinde steht eine gewisse meridionale Symmetrie gegenüber, auf die neuerdings der belgische Geologe FOURMARIER besonders nachdrücklich aufmerksam machte. Am deutlichsten ist sie im Nordatlantik: an den kanadischen Schild schließt im SSW die „zentrale stabile Region" Nordamerikas an, ein stabiler Schelf mit flach lagernden, nur weitspannig verbogenen Sedimenten; an den baltischen Schild jenseits des Atlantik schließt im SSO die russische Tafel an, welche ganz ähnliche Merkmale eines schwach verbogenen Schelfes besitzt. Sogar die Verteilung der Fazies von Devon und Karbon ist in diesen beiden Gebieten überraschend gleichartig und symmetrisch. Die zentrale stabile Region Nordamerikas wird im O und SO von dem jungpaläozoischen Appalachengebirge umsäumt, desgleichen baltischer Schild und Rußland im SW von den ebenfalls jungpaläozoischen Varisciden. Die Appalachen biegen im S nach W ab, unter Abzweigung einer sonderbaren intrakontinentalen Furche — der Arbuckle-Wichitazone; die Varisciden scheinen am podolischen Massiv nach dem Balkan und nach Kleinasien, d. h. nach O abzubiegen, unter Abzweigung der ganz analogen Furche des Donetzbeckens. Im W wird die zentrale stabile Region Nordamerikas von den Kordilleren umfaßt, in denen anscheinend auch eine jungpaläozoische Anlage steckt; diese Anlage und die Gesteinsausbildung des Permokarbon erinnert an den Ural, welcher die russische Tafel im O umgibt. Viele Analogien im einzelnen lassen sich noch anführen. Am Ural endet indessen die Übereinstimmung, da dieser nach dem Perm nur wenig umgestaltet wurde, während das Kordillerensystem eine intensive mesozoische und tertiäre Umformung erfuhr.

Auch der Stille Ozean ist in mancher Hinsicht eine Symmetriezone: die Coast Ranges Amerikas entsprechen in manchen Zügen den japanischen Inselbögen, die großen Becken östlich davon den ostasiatischen Binnenmeeren; das auf diese im W folgende starre sinische Massiv hat ein Äquivalent in der starren Scholle von Colorado, während die gegen den kanadischen Schild bewegten Rocky Mountains mit den ostasiatischen Falten von Ordos bis zum Sichota-Alin verglichen werden können, die gegen den zentralsibirischen Schild geschoben sind. Wenn auch der Umfang der einzelnen Elemente und ihre Struktur nicht restlos spiegelbildlich gleich sind, so ist doch die Übereinstimmung der Faltungszeiten und auch der Gesteinsausbildung bemerkenswert.

Was die Südhalbkugel angeht, so ist die pazifische Symmetrieachse einigermaßen erkennbar: Anden und Neuseeland als jüngere Faltengebirge, die jungpaläozoischen Gondwaniden Südamerikas und das gleich alte Gebirge Ostaustraliens, die brasilische und westaustralische Masse bilden analoge, wenn auch größenmäßig nicht identische Elemente. Die atlantische Symmetrie scheint mir dagegen in der Südhalbkugel entgegen der Annahme FOURMARIERS weniger deutlich ausgeprägt zu sein; eher bildet hier der Indik eine Art meridionaler Symmetrielinie.

Auf die Symmetrie der Arktis, Antarktis, des Urals usw., die FOURMARIER außerdem anführt, möchte ich nicht eingehen, da sie mir bei weitem nicht so eindeutig erscheinen, vielfach auch zwangsläufig durch noch unsichere Annahmen begründet werden müssen.

Aber auch die erwähnten Tatsachen sind bemerkenswert und drängen nach einer Deutung. Man wird zunächst an die alte Tetraederhypothese erinnert: den 4 Ecken des Tetraeders würden ja die 4 Kontinentalmassen Kanada, Fennoskandia, Sibirien und Gondwana entsprechen. Indessen hat wohl KOSSMAT recht, wenn er vor Übertragung kristallographischer Vorstellungen auf die Erdgestaltung warnt; eine *statische* Betrachtung würde uns in bezug auf die Formungsgesetze der Erdrinde in der Tat kaum weiterbringen. Indessen hat die Symmetrie auch einen anderen Sinn: in letzter Zeit ist sie vielfach mit Erfolg bei der Untersuchung *kinematischer* Fragen, insbesondere des Feingefüges der Gesteine (SANDER, W. SCHMIDT) angewandt werden. Eine homogene Deformation hat auch ihre Symmetrieeigenschaften (Strain-Ellipsoid), und hier besteht vielleicht ein Weg, um die beiden Ergebnisse — polare Asymmetrie und meridionale Symmetrie — einer Deutung der Erdgestaltung nutzbar zu machen. Diese Ergebnisse würden nämlich im kinematischen Sinne ein quasimonoklines oder triklines Deformationsbild ergeben, einen im Klein- und Mittelbereich der

Größenordnung sehr häufigen Fall. Allerdings ist mit einer wirklichen Homogenität natürlich nicht zu rechnen, und vor allen Dingen ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Achsenkreuz der Deformation nicht gleichblieb, sondern im Laufe der Erdgeschichte rotiert wurde, was ebenfalls einem häufigen Fall innerhalb der Deformationen kleinerer Bereiche entspricht. Der Gedanke an einen Zusammenhang mit Polverlagerungen liegt hier natürlich nahe.

Das führt aber zu einer wichtigen Überlegung: ist nämlich eine derartige kinematische Symmetrie für die gesamte Erde und während der ganzen Erdgeschichte vorhanden, dann ist die ganze Erdrinde ein quasi-homogener Deformationsbereich; damit entfallen aber alle lokalen Erklärungen der Gebirgsbildung und Gestaltung der Erdrinde, und es kämen nur solche in Frage, welche die Erde als Ganzes betreffen, d. h. auf kosmischen Energiequellen beruhen. Nachdrücklich sei allerdings bemerkt, daß damit gegen eine eventuelle Mitwirkung von Strömungen unter der Kruste nichts ausgesagt ist, da diese ja auch, ebenso wie Zyklone, Antizyklone und Meeresströmungen unter dem Einfluß von kosmischen Faktoren stehen; letzten Endes ist auch bei den letztgenannten eine gewisse kinematische Symmetrie vorhanden. Man sieht daraus, daß eine Untersuchung der Symmetrieeigenschaften jedenfalls keine Spielerei ist, sondern gewisse Aussagen über die Kinematik der Erde ermöglichen könnte. Das trifft besonders dann zu, wenn, wie es fast den Anschein hat, die Symmetrieebenen der beiden Erdhalbkugeln nicht ganz übereinstimmen. Es wäre dann durchaus denkbar, daß man durch Ausscheidung einzelner in sich mehr oder weniger homogener Teilbereiche, die aber immer noch kontinentales Ausmaß hätten, der Großgestaltung der Erde auf einem methodisch neuen Wege näherkommen könnte.

Das zeigt sich auch deutlich, wenn man die vorgebrachten Überlegungen auf eine andere, grundsätzliche Frage anwendet: das Problem der Kontinentaldrift im Sinne von WEGENER. FOURMARIER hält die symmetrische, während der ganzen Erdgeschichte erkennbare Anlage mit einer Drift für unvereinbar. Soweit man die Symmetrie statisch auffaßt, braucht das kaum erläutert zu werden, denn nachträgliche Lageveränderungen symmetrisch angelegter Elemente hätten die Symmetrie natürlich zerstören müssen. Für eine kinematische Symmetrie (Deformationssymmetrie) trifft das vielleicht nicht ganz zu. Allerdings ist es schwer, sich einen Mechanismus vorzustellen, welcher freibewegliche, voneinander unabhängige Schollen in einer symmetrisch gesetzmäßigen Weise driften läßt; der oben aus der Symmetrie abgeleitete Satz von der quasihomogenen Deformation der Gesamtrinde ist in der Tat mit einer freien Drift von Einzelschollen schwer vereinbar. Aber gerade diese „freie" Drift steht ja heute noch zur Erörterung. In einem sehr interessanten Aufsatz hat CLOOS kürzlich darauf hingewiesen, daß der Bau der Südhalbkugel außerhalb des Pazifik sich auch im Sinne einer Gliederung in stabile aufsteigende und mobilere sinkende Felder deuten läßt. Solche Felder können zwar nicht frei auseinanderdriften, wohl aber differentielle horizontale Bewegungen längs Spaltenzonen ausführen, sofern eine Ausweichungsmöglichkeit vorhanden ist. Besteht z. B. eine Möglichkeit des Ausweichens gegen einen äquatorialen Schwächegürtel der Erde — und ein solcher ist durch die Entwicklung der mediterranen Faltengebirge mehr als wahrscheinlich —, dann wären horizontale Verschiebungen von Krustenteilen längs annähernd meridionalgerichteten Bewegungszonen oder „Schienen" durchaus wahrscheinlich. Eine solche zentrifugale „Polflucht" würde auch das Auseinanderrücken einzelner Schollen in Richtung der Breitengrade direkt fordern und damit ein wichtiges Argument der „freien" Drifthypothese in anderer Weise erklären. Als Beispiel: Südafrika und Indien waren im Jungpaläozoikum beide vereist und müssen näher beieinandergelegen haben. Das ist aber nicht nur durch Zusammenrücken beider in OW-Richtung erreichbar, sondern auch durch Verschiebung nach dem Südpol in der Richtung der entsprechenden Meridiane. Die Zwischenfelder im Atlantik und Indik sind keine freigelegte Unterlage, sondern „destruktive Gebiete" (STILLE), Lockerzonen, welche bei der „geschienten" Drift in die Tiefe sanken. Bei einer solchen Deutung findet auch die Zuspitzung der Südkontinente nach Süden eine zureichende Klärung, und die Symmetrie nach den Meridianen bzw. die Asymmetrie der Pole ist verständlich. Im übrigen hängt die Frage ja sehr stark davon ab, wie man die primäre, paläozoische Verteilung der Südkontinente annimmt. Gruppiert man sie konzentrisch um einen damaligen Südpol, wie das zunächst WEGENER und in etwas abgewandelter, meines Erachtens einleuchtender Form SALOMON-CALVI vorgeschlagen hat, so steht der obenerörterten Kinematik nichts im Wege; diese Gruppierung ist übrigens auch darum interessant, weil sie eine auffallende Analogie zur *gegenwärtigen* Verteilung der Nordkontinente um den Nordpol darstellt. Da dieser damals im Nordpazifik gelegen haben soll, wäre auch im Permokarbon die polare Asymmetrie gewahrt. Die Rekonstruktion von DU TOIT, welche weitgehende Rotationen der Schollen und also eine freie Drift annimmt, ist dagegen mit dem Symmetrieprinzip nicht vereinbar.

Die vorstehende Betrachtung ging von einer Bewegung gegen eine äquatoriale Schwächezone aus. Nun bildet aber nach vielfacher und nicht unbegründeter Annahme auch der Stille Ozean eine — senkrecht dazu verlaufende — Schwächezone der Kruste, gegen die Bewegungen stattfanden. Ob hier ein zweiter Deformationsplan vorliegt, welcher zeitweilig überprägend in Aktion trat und im Sinne der kinematischen Symmetrieauffassung durch Rotation des Achsenkreuzes der Deformation um 90° zu deuten wäre, soll hier nicht untersucht werden. Der Zweck dieses Auf-

satzes ist lediglich, die Anregung zu einer Betrachtung zu geben, welche die Ergebnisse einer Analyse der Kleintektonik auf gewisse, immerhin auffallende Gesetzmäßigkeiten der Gesamtgestaltung der Erdrinde zu übertragen versucht. Es scheint mir, daß damit auch grundsätzliche Entscheidungen über die Kinematik der Erdrinde angebahnt werden können, z. B. über die Einheitlichkeit des Deformationsfeldes der ganzen Erde oder der beiden Halbkugeln und über die Kontinentaldrift, d. h. über Fragen, die heute im Mittelpunkt des Interesses stehen.

Literatur:

S. v. Bubnoff, Kohlenbildung in Raum und Zeit. Glückauf **73**, H. 28 (1937). — H. Cloos, Zur Großtektonik Südafrikas und seiner Umgebung — eine Fragestellung. Geol. Rdsch. **28** (1937). — R. Fourmarier, Recherches sur l'Existence d'une Règle de Symétrie dans l'Édification de l'Ecorce terrestre. World Engineering Congress, Tokyo, 1929 — Recherches complementaires sur l'existence d'une règle de symétrie dans l'architecture de l'écorce terrestre. Report XVI. Intern. Geol. Congress Washington 1933 — La dérive des continents et la règle de symétrie. Bull. Acad. r. de Belgique 5. Ser. **22** (1936). — F. Kossmat, Paläogeographie und Tektonik. Berlin: Gebr. Borntraeger 1936. — W. Salomon-Calvi, Die permokarbonischen Eiszeiten. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1933. — A. L. du Toit, Our wandering continents. Edinburgh 1937. — A. Wegener, Die Entstehung der Kontinente und Ozeane. 5. Auflage. Braunschweig: Vieweg-Verlag 1936.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Über Kurzwellenwirkungen auf lebendes Gewebe.

Im Anschluß an eine frühere Mitteilung[1] geben wir nachfolgend die Ergebnisse quantitativer Untersuchungen an dem Wachstum von Deckglaskulturen embryonaler Hühnerfibroblasten unter der Einwirkung von Kurzwellen von 3,5 m Wellenlänge.

Die Kurzwellen-Bestrahlungsstärke wurde durch Änderung des Elektrodenabstandes des Kondensators geregelt, in dem sich die Kulturen während der Behandlung befanden. Die Abstände lagen zwischen 4 und 5 cm. Bei 4 cm Elektrodenabstand des Kondensators wurden die in dem Kondensator befindlichen Deckglaskulturen um 10° über die Außentemperatur erhöht, bei 5 cm Elektrodenabstand um 5,8° über die Außentemperatur.

In der nachfolgenden Tabelle ist das Wachstum der Kulturen bei den gleichen Temperaturen angegeben, wenn die Kulturen bei diesen Temperaturen im Brutschrank statt im Kurzwellenfeld aufbewahrt werden, in Hundertteilen des bei 37° auftretenden Brutschrankwachstums (3. Spalte). Meßgrenze für die Wachstumsmessungen: 4 %.

Es konnte bei den Bestrahlungen überraschenderweise *niemals* ein Wachstum der Kulturen erzeugt werden. Dagegen traten bei genügend langer Ausdehnung der Bestrahlungen (länger als 8 Stunden) Wachstumsschädigungen an den Kulturen auf, die anfangs rückgängiger Natur waren (reversibel), d. h. nach Abbruch der Bestrahlung setzte bei nachfolgender Bebrütung bei 37° im Brutschrank bald ein normales Wachstum ein; die Zellen waren also nur vorübergehend im Wachstum gehemmt, aber nicht geschädigt.

Wurde dagegen die Bestrahlung fortgesetzt, so ergaben sich Wachstumsschäden an den Kulturen, die nicht mehr zurückgingen. Die Kulturen zeigten einen Dauerschaden (Kümmerwachstum). Bei noch weiter fortgesetzter Bestrahlung trat schließlich *Abtötung* der Kulturen ein. Keine Kultur war imstande, eine Dauerbestrahlung von 40 Stunden lebend zu überstehen.

Da von einer Wärmeschädigung der Gewebekulturen unter diesen Umständen nicht gesprochen werden kann, handelt es sich anscheinend um eine neuartige Wirkung der Kurzwellen, die bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Abstand der Elektroden (Ø 4,1 cm)	Temperatur der Kulturen während der Bestrahlung (Temp. der Umgebung 22° C)	Wachstumszunahmen bei den betreffenden Temp. im Brutschrank (Zuwachs bei 37° C = 100 %)	Kurzwellenwirkung nach folgenden Bestrahlungsstunden:			
			Keine Wirkung	Vorübergehende Wachstumshemmung	Dauernde Wachstumsschädigung	Abtötung
5,0 cm	27,8° C	8 %	—	24	27	40
4,5 cm	29,0° C	20 %	—	18	20	20
4,0 cm	32,0° C	55 %	8	—	9,5	20

[1] Naturwiss. **25**, 829 (1937).

Eine Anwendung dieser Befunde in der Praxis ist vorläufig noch nicht möglich, so nahe sie für die Ausbildung einer neuartigen Krebstherapie liegt. Hier müssen die Ergebnisse einer großen Anzahl diesbezüglicher Teiluntersuchungen abgewartet werden.

Ausführliche Veröffentlichung der Befunde erfolgt demnächst in der „Klinischen Wochenschrift".

Berlin, Allgemeines Institut gegen die Geschwulstkrankheiten im Rudolf Virchow-Krankenhaus, den 28. Juni 1938.

Erwin Haché.

Zur magnetischen Nachwirkung.

Aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen über magnetische Nachwirkung hat man bisher einige formale Beziehungen aufstellen können (Preisach[1], Richter[2]), ohne eine eigentliche physikalische Theorie der Erscheinung zu geben. Inzwischen sind durch die Untersuchungen von Schulze[3] die Ergebnisse scheinbar noch schwieriger zu deuten.

Der Verfasser hat in einer kurzen Mitteilung[4] versucht, eine neue theoretische Deutung der Ergebnisse zu geben. Neue experimentelle Ergebnisse von Richter[5] und Schulze[3] gaben Anlaß dazu, diese Überlegungen noch zu erweitern.

Die Schulzeschen Messungen bei der Remanenz, die alle bei Wechselstrom ausgeführt wurden, zwingen uns zu der Annahme, daß die Keimbildungsstellen (siehe [4]) solche kleinen Gitterbereiche sind, *die eine* (im Vergleich mit dem Grundmaterial) *erhöhte Koerzitivkraft* aufweisen. Demzufolge wird die Magnetisierungsrichtung innerhalb des zentralen Teiles einer Keimbildungsstelle niemals bei einer Magnetisierung in einem schwachen Magnetfelde umklappen.

Die magnetischen Nachwirkungserscheinungen müssen etwa folgendermaßen erklärt werden, um den gefundenen Beziehungen zur mechanischen Nachwirkung gerecht zu werden:

Innerhalb eines geschlossenen Weißbezirkes (Preisach[1]), der hier als die Vorbedingung für das Auftreten der Nachwirkung angesehen wird, besteht eine Anzahl von Gitterstellen, von denen aus ein Keimwachstum besonders erleichtert ist (Döring[6]). Sonst sollen andere Stellen im Gitter innerhalb eines nachwirkenden Weißbezirkes nicht zu einem Keimwachstum geeignet sein. Die zuerst erwähnten Gitterstellen könnten etwa durch Fremdatome oder Fremdatomgruppen bewirkt werden, die an diesen Stellen lokale Verspannungen im Gitter verursachen. Befindet sich an einer solchen Gitterstelle ein magnetischer Keim, d. h. eine Magnetisierungsrichtung innerhalb des Keimbereiches, die nicht

[1] Z. Physik **94**, 283 (1935).
[2] Ann. Physik **29**, 605 (1937).
[3] R. Becker, Probl. d. techn. Magnetisierungskurve 1938, 114.
[4] Det Kgl. Norske Vid. Selskaps Forh. B. XI, Nr. 14.
[5] Probl. d. techn. Magnetisierungskurve, S. 106.
[6] Z. Physik **108**, 137 (1938).

mit der der Umgebung übereinstimmt, dann wird bei geeigneter Feldrichtung eine gewisse Wahrscheinlichkeit für das Entstehen einer Umklappung des geschlossenen Weißbezirkes bestehen.

Die Lage der magnetischen Grenzwand zwischen Keim und Umgebung ist über die Verspannungen energetisch bestimmt. Wie in der vorläufigen Mitteilung des Verfassers[1] erwähnt wurde, muß zur Erklärung der frequenzunabhängigen Nachwirkung eine Verzögerung beim ersten Keimwachstum vorhanden sein. Dies erklärt sich jetzt ungezwungen als die Annäherung der Grenzwand zwischen Keim und Umgebung an die energetisch bestimmte Grenzlage. Die Erreichung dieser Grenzlage erfordert eine gewisse Zeit, und die Keimgröße wird deshalb bei Wechselmagnetisierung eine Funktion der Frequenz. Je höher die Frequenz ist, um so größer wird die durchschnittliche Keimgröße sein und um so günstiger werden deshalb die Verhältnisse für das Umklappen der geschlossenen Weißbezirke. Diese Annahmen erklären die in den meisten Fällen gefundenen frequenz- und temperaturunabhängigen Nachwirkungen. Beim Übergang zur temperaturabhängigen Nachwirkung und zur Erklärung der analogen Temperatureffekte bei der mechanischen Nachwirkung müssen wir dann weiter annehmen, daß gewisse Fremdatomarten, wenn sie bei ihrer Diffusion im Gitter in die nächste Nähe der früher erwähnten Keime kommen, einerseits eine große Erleichterung des magnetischen Keimwachstums bewirken, andererseits eine Erleichterung des mechanischen Gleitens im Gitter in der Nähe des schon mechanisch verspannten Keimes. Aus diesem Grund soll dieselbe Temperaturabhängigkeit bei der mechanischen wie bei der magnetischen Nachwirkung beobachtet werden, und zwar, wie schon BECKER und RICHTER betont haben, durch Diffusion bewirkt sein. Die thermische Keimbildung wird sicherlich auch eine Rolle spielen.

Mit den neuen Annahmen versteht man ohne weiteres, warum die magnetische Nachwirkung bei Wechselstrom (z. B. der Phasenwinkel) nach Anlegen eines starken Magnetfeldes soviel schwächer wird als in dem jungfräulichen Zustand, und weshalb eine Glühung des Materials nötig ist, um den alten Zustand wieder herzustellen. Bei dem starken Feld schlagen nämlich alle Keime innerhalb eines geschlossenen Weißbereiches in eine und dieselbe Richtung um und können deshalb bei einer Wechselmagnetisierung nicht für beide Magnetisierungsrichtungen wirksam sein; bei einer Glühung werden aber die Keime neu gebildet.

Wenn diese Theorie richtig ist, dann kann, was noch nicht experimentell untersucht ist, bei einem Schaltversuch in einem schwachen Magnetfelde, im Remanenzfall, die positive und die negative Magnetisierungsrichtung in bezug auf magnetische Nachwirkung nicht die gleiche sein.

Für die absolute Größe der Nachwirkung in einem Material ist noch die Anzahl und Größe der geschlossenen Weißbezirke maßgebend.

Die quantitative Berechnung liefert mit den neuen Annahmen genau die Formeln, die in der früheren Mitteilung[1] gegeben wurden. Gibt es im Material δN nachwirkende Weißbezirke mit einem Volumen zwischen w und $w + \delta w$, so klappt eine Anzahl $d(\delta N)$ von Weißbezirken in der Zeit dt um, wo: $d(\delta N) = -\delta N \cdot w \cdot s \cdot (c + r) \cdot dt$. Hier ist s die Anzahl der Keimbildungsstellen pro Volumeneinheit und $(c + r)$ die Proportionalitätskonstante. In einem Material, wo eine Diffusion von Fremdatomen keine Rolle spielt, wird $r = 0$ gesetzt. c wird mit Rücksicht auf die frühere Überlegung von der Keimgröße abhängen, also von der Zeit t_1 abhängig sein, seitdem die Magnetisierungsrichtung des betrachteten Weißbezirkes mit der des Keimes das letzte Mal übereinstimmte. Als eine erste Näherung wollen wir $c = \text{konst.}/t_1 = k\omega$ setzen, wo k eine Konstante und ω die Frequenz ist. Wo Diffusion noch dazu kommt, wird r von Null verschieden sein und als Funktion der Temperatur eben durch $e^{-\Theta/T}$ mit Θ von der Größenordnung 10000 gegeben. Die Berechnung liefert dann die in der früheren Mitteilung des Verfassers[1] gegebenen Formeln. Diese Überlagerung von $(c + r)$ wurde vom Verfasser[1] schon zu einer Zeit aufgestellt, als das experimentelle Ergebnis von SCHULZE[2] noch nicht bekannt war.

[1] Det. Kgl. Norske Vid. Selskaps Forh. B. XI, Nr. 14.
[2] R. BECKER, Probl. d. techn. Magnetisierungskurve 1938, 114.

Wie der Verfasser in einer Arbeit[1] über magnetische Fortpflanzungen gezeigt hat, treten, obwohl damals kein Vergleich mit der magnetischen Nachwirkung gemacht wurde, ziemlich ähnliche Verhältnisse auf. Darauf wird auch in einer späteren ausführlicheren Arbeit eingegangen werden.

Berlin, den 29. Juni 1938. STURE KOCH.

Über die Amylasen der Hefe und über die Umsetzungen der Glukose-1-Phosphorsäure durch Hefeextrakte.

Wir konnten feststellen, daß in Hefeauszügen zwei Amylasen vorkommen: eine phosphaterfordernde und eine phosphatunabhängige[3]. Die Enzyme konnten durch Fällung bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration, nämlich bei $p_H = 5{,}5$, getrennt werden. Die phosphaterfordernde Amylase wird unter diesen Bedingungen niedergeschlagen.

Versuchsbeispiel: In einem Volumen von 30 ccm sind 200 mg lösliche Stärke (Kahlbaum), 5 ccm $^1/_5$ mol. Essigsäureacetat, 3 ccm Enzym und $\pm$ 4 ccm $^1/_{15}$ mol. Phosphat enthalten. p_H des Ansatzes 6,2. Zahlen bedeuten Zunahme an Milligramm Glukose, berechnet aus dem Reduktionswert nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL, bzw. Milligramm P-Schwund für den ganzen Ansatz nach 5 Stunden bei 30°.

Art der Enzymlösung	Dialysierter Macerationssaft		Restlösung nach Fällung mit Essigsäure-Acetat		Fällung bei $p_H = 6{,}2$ wieder gelöst	
	Glukose	P-Schwund	Glukose	P-Schwund	Glukose	P-Schwund
Mit Phospat	23,7	2,7	10,8	0,0	11,3	2,57
Ohne Phosphat	15,5	—	10,8	—	3,7	—

Als ein Reaktionsprodukt der phosphaterfordernden Amylase wurde früher[3] Hexose-6-Phosphorsäure isoliert. Zur Feststellung, ob intermediär Glukose-1-Phosphorsäure (Cori-Ester) auftreten kann, wurde dieser Ester (dargestellt auf biologischem Wege[4]) der Wirkung der nämlichen Enzymlösung ausgesetzt. Dabei stellte es sich heraus, daß die Umsetzungen des Cori-Esters nicht einheitlicher Natur sind. Die allmähliche Zunahme des Reduktionswertes (Kurve *II* der Figur) spricht für die Umwandlung in den 6-Ester. Das

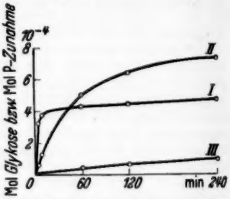

Fig. 1. *Umsetzungen des Cori-Esters:* In einem Volumen von 25 ccm sind 60 mg Hexoseester und 6 ccm Enzym (dialys. Macerationssaft gefällt bei $p_H = 5{,}5$ und Fällung bei $p_H = 6{,}2$ wieder gelöst) enthalten. p_H des Ansatzes 6,6. Kurve *I*: Phosphatabspaltung aus Cori-Ester. Kurve *II*: Glukosezunahme bei Verwendung von Cori-Ester. Kurve *III*: Phosphatabspaltung aus Embden-Ester.

Auffallende aber ist, daß innerhalb weniger Minuten etwa 30 % des Phosphates (Kurve *I*) abgespalten werden, während durch dieselbe Enzymlösung Embden-Ester (Kurve *III*) nur geringfügig angegriffen wird. Der Phosphatabspaltung in den ersten Minuten entspricht die Zunahme des Reduktionswertes bei weitem nicht.

Gleichzeitig mit der Phosphatabspaltung tritt eine starke Rotviolettfärbbarkeit durch Jod auf, die nach 10 Minuten Einwirkungszeit langsam wieder abklingt. Die Abspaltung von Phosphat scheint mit der Bildung von Substanzen parallel zu gehen, die mit Jod dieselbe typische, rotviolette Färbung geben wie sie für Glykogen charakteristisch ist. Bei der Einwirkung von Hefeextrakt auf Cori-Ester treten neben der Bildung von Hexose-6-Ester noch andere wichtig erscheinende Prozesse auf, die noch einer näheren Erklärung bedürfen.

[1] Vid.-Akad. Avh. I. M.-N. Kl. 1935, Nr. 7.
[2] Vgl. z. B. R. WILLSTÄTTER u. M. ROHDEWALD, Hoppe-Seylers Z. 221, 13 (1933).
[3] A. SCHÄFFNER u. H. SPECHT, Hoppe-Seylers Z. 251, 144 (1938).
[4] C. F. CORI, S. P. COLOWICK, G. T. CORI, J. of biol. Chem. 121, 465 (1937).

Als Enzymlösung wurde ein 24 Stunden dialysierter Auszug aus Trockenhefe benutzt; somit wäre die Mitwirkung des Adenylsäuresystems und der Mg-Ionen bei den beschriebenen Vorgängen auszuschließen. Da wir aber eine festere, durch einfache Dialyse nicht zerstörbare Bindung der Aktivatoren an Trägersubstanzen für nicht ausgeschlossen halten, soll diesem Befunde vorderhand keine tiefere Bedeutung zugemessen werden.

Prag, Chemisches Institut der Deutschen Universität, den 3. Juli 1938. A. Schäffner. H. Specht.

Nickel im Bimsstein von Köfels.

In die umfangreiche Diskussion über die sehr merkwürdige Talweitung von Köfels im Oetztal (Tirol) wurde 1936 von F. E. Suess[1] mit einer interessanten Studie ein neuer Gesichtspunkt gebracht, nämlich der, daß die Talweitung den Rest eines „Meteoritenkraters" darstelle. Zur gleichen Ansicht bekannte sich ebenfalls 1936 O. Stutzer[2]. Vom geologischen Standpunkte aus sind von W. Schmidt[3] und W. Hammer[4] gegen diese Meteoritenkraterhypothese Einwände erhoben worden. F. E. Suess (l. c. 150) meinte, „die Entstehung der Schmelze (der berühmte Bimsstein von Köfels) würde über jeden Zweifel herausgehoben werden, wenn darin ein Gehalt von einigen Zehntelprozent Nickel nachzuweisen wäre". Eine solche Untersuchung auf Ni wurde von O. Hackl[5] (1 g Einwaage, Reagens Dimethylglyoxim) und von E. Dittler[6] (10 g Einwaage, Dimethylglyoxim) ausgeführt, und zwar nach den genannten Autoren mit völlig negativem Ergebnis.

Bei einem Besuch des Bimssteinvorkommens von Köfels wurde von mir Material entnommen, ohne daß es mit Nihaltigen Werkzeugen (Hammer) in Berührung kam. Die spektrographische Untersuchung ergab einwandfrei das *Vorhandensein von Nickel in einer Konzentration von etwa 0,001 %*. Der spektrographische Befund wurde *bestätigt durch den chemischen Nachweis mit Dimethylglyoxim* (20 g Einwaage).

Der damit nachgewiesene Ni-Gehalt reicht jedoch nicht aus, um die Frage im Sinne von F. E. Suess zu entscheiden. Die mittlere Konzentration von Ni in Eruptivgesteinen beträgt 0,01 % NiO. Etwa die gleiche Konzentration wie im Bimsstein von Köfels fand ich im Glas aus den Tuffen vom Nördlinger Ries. Über beide Gesteine wird an anderer Stelle berichtet werden.

Jena, Mineralogisches Institut, den 6. Juli 1938. F. Heide.

Über die Momente und das Häufigkeitsverhältnis der Atomkerne von $^{171}_{70}$Yb und $^{173}_{70}$Yb.

Die Einordnung einer Anzahl von Yb-Linien in ein Termschema durch Meggers und Scribner[7] gab die Möglichkeit, aus den Hyperfeinstrukturen dieser Linien die Momente der Atomkerne $^{171}_{70}$Yb und $^{173}_{70}$Yb zu bestimmen. Untersucht wurden Übergänge zwischen den Termen $(4f^{14}\,6s^2)\,{}^1S_0$, $(4f^{14}\,6s\,7s)\,{}^3S_1$ und $(4f^{14}\,6s\,6p)\,{}^3P_{0,1,2}$. Die Linien liegen im Grünen und Roten und haben Gesamtaufspaltungen von $200-550 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Aufnahmen sind mit gekühlter Hohlkathode[8] und Fabry-Perot-Etalon gemacht. Die Auergesellschaft hat uns freundlicherweise 1 g reines Yb-Salz zur Verfügung gestellt. Es haben sich bisher folgende Resultate ergeben:

Das mechanische Moment von $^{171}_{70}$Yb $i = 1/2$,
von $^{173}_{70}$Yb $i = 5/2$.

i von ^{171}Yb ist bestimmt aus der Zahl der Komponenten, i von ^{173}Yb aus der Intervallregel und dem Intensitätsverhältnis der Komponenten beim Übergang $^3P_0 - {}^3S_1$.

Hier wird zum erstenmal der Fall beobachtet, daß die mechanischen Momente zweier Isotope sich um 2 Einheiten unterscheiden, während bei den zahlreichen bisher vorliegenden Beispielen immer nur eine Änderung um 0 oder ± 1 gefunden worden ist. Es ist also, wenigstens für Elemente mit ungeradem Neutron, beim Einbau von 2 Neutronen in den Kern die Änderung von i um 2 Einheiten möglich.

Für das Verhältnis der Häufigkeit der Isotope ^{173}Yb/^{171}Yb, das von Aston[1] zu 17 %/9 % = 1,89 angegeben ist, finden wir $1{,}1_3$, d. h. die Häufigkeiten der Isotope sind viel weniger voneinander unterschieden. Die Verhältnisse der geraden Isotope (172, 174, 176) untereinander stehen mit den Angaben von Aston nicht im Widerspruch. Eine genaue Photometrierung der geraden Isotope bietet Schwierigkeiten, weil die Isotopenverschiebung beim Übergang $^1S_0 - {}^3P_1$ nur $32 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ beträgt.

Das magnetische Moment von $^{171}_{70}$Yb ist positiv und etwa so groß wie das μ von $^{199}_{80}$Hg, das magnetische Moment von $^{173}_{70}$Yb ist negativ. Außerdem besitzt $^{173}_{70}$Yb ein großes positives Quadrupolmoment. Die ausführliche Mitteilung erfolgt in der Z. Physik.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, den 6. Juli 1938. H. Schüler. J. Roig.

Chromatographische Trennung von cis- und trans-Azobenzol.

Es ist eine interessante Aufgabe zu prüfen, inwiefern der Unterschied im Molekülbau von Raumisomeren zur Trennung in der Tswettschen Adsorptionssäule hinreicht.

G. S. Hartley[2] hat entdeckt, daß Azobenzol (F.p. 68°) im Sonnenlicht eine teilweise Umlagerung in seine cis-Form (F.p. 71—72°) erleidet, die mit Hilfe der gangbaren Versuchstechnik isoliert wurde. Wie wir finden, läßt sich die Heterogenität von bestrahltem Azobenzol sehr gut in einem längeren Rohr vorführen, das mit Aluminiumoxyd geeigneter Sorte gefüllt ist. Als Lösungs- bzw. Entwicklungsmittel dient Benzol oder Benzin. Nach gründlichem Durchspülen zeigt das Adsorbens zwei intensiv gelbe Farbbezirke, welche durch eine breite weiße Schicht voneinander getrennt sind[3]. Nach der Elution mit eiskaltem Äther gewinnt man die kristallisierte cis-Verbindung, mit den von Hartley beschriebenen Eigenschaften. In Exalton zeigten sich normale Molekulargewichte (gef. 187,5 bzw. 180 für die cis- bzw. trans-Form).

Die Adsorptionsaffinität des ersteren Isomeren ist bedeutend größer als diejenige der trans-Form, welche in gewöhnlichen Präparaten so gut wie ausschließlich vorliegt. Bestrahlt man die Hälfte einer Azobenzollösung, vereinigt sie mit der anderen Hälfte und chromatographiert, so zeigt sich eine weitaus stärkere untere Farbzone als bei einem, nur mit dem bestrahlten Lösungsanteil durchgeführten Adsorptionsversuch, während die Breite der höher stehenden Schicht in beiden Fällen die gleiche ist. Durch diese Ausführungsform der „Misch-Chromatographie" wird gezeigt, daß cis-Azobenzol die höhere, trans-Azobenzol die tiefere Lage einnimmt.

Wir setzen die Versuche über die Chromatographie von stickstoffhaltigen Raumisomeren fort. Es wird auch geprüft, inwiefern die spontane Isomerisierung von Carotinoiden[4] mit einem cis-trans-Vorgang erklärt werden kann.

Pécs (Ungarn), Chemisches Institut der Universität, den 6. Juli 1938.
L. Zechmeister. O. Frehden. P. Fischer Jörgensen.

Herstellung und Kristallstruktur von EuS und EuF_2.

I. Darstellung.

Die Kenntnisse, die wir bis jetzt von den zweiwertigen Verbindungen des Europiums besitzen, lassen darauf schließen, daß wir hier ein neues Erdalkalimetall vor uns haben, das sich in seinen Eigenschaften zwischen Strontium

---

[1] F. E. Suess, N. Jb. Mineral. usw. B.-Bd 72, A, 98 (1937).
[2] O. Stutzer, Z. dtsch. Geol. Ges. 88, 523 (1936).
[3] W. Schmidt, Zbl. Mineral. usw. B 1937, 221.
[4] W. Hammer, Verh. d. Geol. Bundesanst. Wien 1937, Nr. 9/10, 195; Nr. 12, 268.
[5] O. Hackl, Verh. d. Geol. Bundesanst. Wien 1937, Nr. 12, 269.
[6] E. Dittler in W. Hammer, l. c. Nr. 12.
[7] W. F. Meggers, B. F. Scribner, J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand. 19, 651 (1937).
[8] H. Schüler, H. Gollnow, Z. Physik 93, 611 (1935). — H. Schüler, Th. Schmidt, Z. Physik 96, 485 (1935).

[1] F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. Lond. 146, 46 (1934).
[2] Nature (Lond.) 140, 281 (1938) — J. chem. Soc. (Lond.) 1938, 633.
[3] Eine Photographie des Säulenbildes erscheint an anderer Stelle.
[4] L. Zechmeister u. P. Tuzson, Nature (Lond.) 141, 249 (1938).

und Barium einschiebt. Es sollte daher untersucht werden, ob die Eu(II)-Verbindungen mit den entsprechenden Verbindungen der Erdalkalien isomorph seien. Das sehr reine Europiummaterial (99,9proz.) wurde dem einen von uns (G. B.) von H. N. McCoy überlassen, wofür ihm an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Zur Darstellung von EuF_2 wurde Europium(III)-fluorid im Pt-Schiffchen im Wasserstoffstrom bei Rotglut reduziert. Da die Operation im Quarzrohr vorgenommen wurde, entstand als Nebenprodukt SiF_4, das in geringer Menge am EuF_2 katalytisch zu Si reduziert wurde (1 %). Das entstandene gelbe EuF_2 war mit einer dünnen Schicht Si überzogen, die sich röntgenographisch nicht bemerkbar machte. Das spezifische Gewicht einer Probe, die durch Kochen von $EuSO_4$ mit einer gesättigten Lösung von Natriumfluorid unter Luftabschluß erhalten war, wurde zu 6,495 g cm^{-3} gefunden.

Ein unreines Europium(II)-sulfid wurde aus Eu_2O_3 durch Glühen im H_2S-Strom erhalten. Es besaß eine rein violette Farbe, enthielt aber noch Oxysulfid. Durch Glühen von Eu(III)-sulfat im H_2S-Strom wurde reines braunviolettes Sulfid gewonnen. Zuerst wird dabei das Eu(III)-sulfat bei gelinder Hitze in $EuSO_4$ unter Abscheidung von Schwefel übergeführt, und bei heller Rotglut erfolgt langsam die Bildung des EuS. Es ist pyrophorisch bei schwacher Wärme, unlöslich in H_2O, leichtlöslich sogar in sehr verdünnten Säuren.

Vergeblich waren die Versuche, ein EuO darzustellen. Selbst beim Erhitzen von Eu_2O_3 im H_2-Strom im Ni-Schiffchen auf hellste Rotglut mit dem Sauerstoffgebläse war keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Auch ein Versuch, im EuS durch Kochen mit einer Aufschlämmung von Cadmiumhydroxyd oder mit ammoniakalischer Cadmiumhydroxydlösung den Schwefel durch Sauerstoff bzw. Hydroxyl zu ersetzen, blieb ohne Erfolg. Das braunviolette EuS blieb unverändert.

II. Kristallstrukturbestimmung.

1. EuS. Wie der eine von uns (W. N.) in Z. Kristallogr. [A] 99 (1938) ausführlich berichtet, gehört EuS dem *NaCl-Typus* mit $a = 5{,}957 \pm 0{,}002$ Å an. Für Eu^{+2} erhält man hieraus den Ionenradius 1,24 Å.

2. EuF_2. Eine Pulveraufnahme mit NaCl als Eichsubstanz ließ sich eindeutig kubisch indizieren und ergab eine Gitterkonstante $a = 5{,}796 \pm 0{,}006$ Å. Es wurden nur ungemischte Indizes beobachtet; die wahrscheinliche Translationsgruppe ist daher flächenzentriert. Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte $\sigma_p = 6{,}5$ g cm^{-3} ergeben sich $Z = 4$ Moleküle pro Elementarzelle. Wahrscheinliche Raumgruppen sind $T_h^5 - Fm\,3$, $O^3 - F\,43$ und $O_h^5 - Fm\,3m$. Ihre Punktlagen zeigen, daß EuF_2 *Fluoritstruktur* besitzt, ein Resultat, das durch die Größe der relativen Intensitäten bestätigt wird. Der kürzeste Abstand $Eu^{+2} - F^{-1}$ wird gleich 2,51 Å, was auf die Koordinationszahl 6 umgerechnet für Eu^{+2} einen Ionenradius von 1,10 Å ergibt. Die Gitterkonstanten von BaF_2 und SrF_2 sind zum Vergleich: 6,18 Å und 5,78 Å [bzw. 5,81; 5,86 Å, vgl. Strukturbericht II, 248]; also sind auch hier die Dimensionen der Eu-Verbindung näher denen der Sr- als denen der Ba-Verbindung.

Bern (Schweiz), Medizinisch-chemisches und Mineralogisches Institut der Universität, den 8. Juli 1938.

G. Beck. W. Nowacki.

Die Auslösung von Blütenbildung an zweijährigen Pflanzen im ersten Sommer durch implantierte Reiser selbst nicht blühfähiger Kurztagpflanzen in Langtagbedingungen.

Pflanzen der zweijährigen Rasse (⊙⊙) von *Hyoscyamus niger* L. (*Hy*) konnten unter Auslassung der zur Blütenbildung sonst unbedingt notwendigen Kältebeeinflussung ihrer Vegetationsspitzen durch Implantation blühfähiger Reiser der gleichen oder auch einer anderen Art neben die Vegetationspunkte in kurzer Zeit zur Blüte gebracht werden. Damit war der Übertritt eines die Blütenbildung auslösenden Stoffes wahrscheinlich gemacht[1, 2]. Unabhängig von diesen Ergebnissen wurde aus ähnlichen Versuchen, in denen eine Blütenbildung an Vegetationspunkten von Kurztagpflanzen in Langtagbedingungen durch unter diesen Bedingungen blühfähige Pfropfpartner erreicht werden konnte, ebenfalls auf den Übertritt „blütenbildender Stoffe" in den an sich nicht blühfähigen Partner geschlossen[1, 2, 3]. Wenn diese wahrscheinlich gemachten stofflichen Agenzien identisch wären, müßte man erwarten, daß Reiser einer Kurztagpflanze die Vegetationspunkte der ⊙⊙ *Hy* nur in Kurztag-, nicht aber in Langtagbedingungen zur Blütenbildung anregen.

Ein im Sommer 1937 angesetzter Versuch mit ⊙⊙ *Hy*-Unterlagen und Reisern der Kurztagpflanze *Nicotiana tabacum* var. „Maryland Mammuth" (*M.M.*) brachte kein eindeutiges Ergebnis[4].

Am 16. V. 1938 wurden neben die freigelegten Vegetationspunkte (Methodik s. unter [4]) der ⊙⊙ *Hy* ganze Sprosse von *M.M.* gepfropft. Ab 30. V. 1938 wurde eine Gruppe dieser Pfropfkombinationen in einen künstlichen Kurztag (10 Stunden, 7^{00}—17^{00}) gehalten, die andere blieb unter den natürlichen Langtagbedingungen des Versuchsorts. Im Kurztag konnten 13 Kombinationen beobachtet werden, von denen zehn bis zum 21. VI., drei bis zum 3. VII. Blütenanlagen an den Vegetationspunkten der ⊙⊙ *Hy* gebildet hatten. Die Reiser zeigten wenigstens teilweise schon deutliche Blütenanlagen, bei allen war aber mindestens eine Vergrößerung des Vegetationskegels festzustellen. Im Langtag konnten 8 Kombinationen beobachtet werden, von denen fünf bis zum 21. VI., drei bis zum 3. VII. Blütenanlagen an den Vegetationspunkten der ⊙⊙ *Hy* entwickelt hatten. An den unter Langtagbedingungen gehaltenen Tabakreisern selbst war kein Anzeichen von Blütenbildung zu finden.

Ein zweiter Versuch wurde am 31. V. bis 2. VI. 1938 mit Unterlagen von ⊙⊙ *Hy* und einzelnen Blättern von *M.M.* als Reiser gepfropft. In diesem Versuch wurde bei einer Gruppe nur das Reis dem Kurztag (10 Stunden, 8^{00}—18^{00}) ausgesetzt, während die ⊙⊙ *Hy*-Unterlagen im Langtag blieben. Bei der zweiten Gruppe blieben Reiser und Unterlagen in Langtagbedingungen. Von Kombinationen mit Reisern in Kurztagbedingungen konnten 12 beobachtet werden, von denen vier bis zum 25. VI., acht bis zum 30. VI. Blütenanlagen an der Unterlage zeigten. Die nach annähernd gleicher Größe der Reiser zu Beginn der Kurztagbehandlung (13. VI. 1938) ausgesuchten 15 Kombinationen in Langtagbedingungen zeigten ebenfalls sämtlich Blütenbildung an der Unterlage, und zwar eine bis zum 20. VI., elf bis zum 25. VI., eine bis zum 30. VI. und zwei bis zum 8. VII. Darüber hinaus konnte bis heute bei 49 (!) Kombinationen von ⊙⊙ *Hy*-Unterlagen mit einzelnen Blättern verschiedener Größe von *M.M.* als Reiser in Langtagbedingungen Blütenbildung an der Unterlage beobachtet werden. Es ist demnach völlig gesichert, daß die Kurztagpflanze *M.M.*, welche selbst in Langtagbedingungen nicht blühen kann, die Vegetationspunkte der ⊙⊙ *Hy*-Unterlagen in Pfropfverbindung zur Blütenbildung veranlaßt. Eine Interpretation dieses Befundes vom Standpunkt der Hypothese, daß ein Blühhormon bei allen Pflanzen für den Umschlag der Entwicklung aus der vegetativen in die reproduktive Phase verantwortlich ist, macht Schwierigkeiten. Die Diskussion soll einer ausführlicheren Mitteilung vorbehalten bleiben, zumal die Ergebnisse der Versuche, welche eine Antwort auf die nunmehr akute Frage geben, ob auch Blätter von nicht blühfähigen ⊙⊙ *Hy*-Pflanzen etwa Vegetationspunkte von *M.M.* im Langtag zur Blütenbildung anregen können, abzuwarten sind.

Dem Reichsforschungsrat danke ich für großzügige Unterstützung, Fräulein Dorothee Heyden für ihre zuverlässige Mitarbeit.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Abt. v. Wettstein, den 11. Juli 1938. G. Melchers.

[1] G. Melchers, Biol. Zbl. 56, 567—570 (1936).

[2] G. Melchers, Biol. Zbl. 57, 568—614 (1937).

[1] J. Kuijper and L. K. Wiersum, Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterd. 39, 1—10 (1936).

[2] M. H. Čajlachjan and L. M. Yarkovaja, C. r. Acad. Sci. U. R. S. S., N. s. 15, 215—217 (1937) [dort auch frühere Angaben (1936) zitiert].

[3] B. S. Moshkov, C. r. Acad. Sci. U. R. S. S., N. s. 15, 211—213 (1937).

[4] G. Melchers, Biol. Zbl. 57, 568—614 (1937).

Über die als Nachwirkung von Gasentladungen an den Elektroden auftretende spontane Elektronenemission und die Feldelektronenemission von dünnen Isolatorschichten.

Die Erscheinung, daß in einem Gasentladungsrohr nach Abschalten der Entladung noch einige Zeit hindurch spontan neue Ladungsträger entstehen, zeigt sich am auffälligsten bei Zählrohren in der sog. Eigen- oder Selbsterregung der Zählrohre. Aber auch bei gewöhnlichen Gasentladungen trifft man diese Erscheinung bei Beobachtung der Zündverzüge. Der Mittelwert τ des statistischen Zündverzuges ist nämlich unter gewissen Bedingungen gleich $1/N$, wobei N die Zahl der Ladungsträger ist, die pro Sekunde in der Entladungsstrecke durch den eben erwähnten Effekt oder durch äußere Einwirkung entstehen. Mittels des Zündverzuges ist also eine Messung dieser meist kleinen Zahl von Ladungsträgern möglich.

Es zeigt sich, daß als Folge jeder Gasentladung ein zeitlich abklingender Elektronenstrom von der Kathode ausgeht, wobei die Größe dieses Nachstromes proportional dem Produkt aus Brenndauer und Stromstärke der vorhergehenden Entladung anwächst, bis schließlich eine Sättigung des Effektes erreicht wird. Dabei ist es gleichgültig, ob die emittierende Elektrode Anode oder Kathode der Entladung war. Es zeigt sich nämlich, daß lediglich die energiereichen Photonen der Entladung den Effekt verursachen, denn auch nach Bestrahlung einer Elektrode mit dem sehr kurzwelligen Licht einer zweiten Entladung emittiert die Elektrode noch einige Zeit hindurch Elektronen.

Weiterhin ergibt sich, daß die ganze Erscheinung ihren Ursprung in Oberflächen und Adsorptionsschichten hat, denn der Effekt verschwindet nach Reinigung der Elektroden durch starkes Ausglühen. Es können sich nun Unterschiede in der Wirkung der einzelnen Gase auf die Oberflächenschichten zeigen; z. B. können bei Sauerstoffschichten nur Helium und Neon den Effekt anregen, wobei der Grund hierfür in der Tatsache zu suchen ist, daß bei Entladungen in Helium und Neon energiereichere Photonen auftreten als in anderen Gasen.

Durch Aufbringen von etwas gröberen Verunreinigungen auf die Elektroden kann der Effekt erheblich gesteigert werden, so daß der Elektronennachstrom auch durch direkte Strommessung feststellbar ist. Während bei nicht besonders vorbehandelten Elektroden der Effekt in der Größenordnung von 10^{-17} bis 10^{-15} A liegt und somit nur durch den Zündverzug feststellbar ist, kann man z. B. durch Aufbringen von etwas MgO Nachströme bis zu 10^{-9} A erhalten. Auch hier wird der Effekt lediglich durch die Photonen der Entladung angeregt.

Der Anschluß an bereits bekannte Erscheinungen ergibt sich nun, wenn man das MgO bzw. irgendeine andere isolierende Substanz nicht direkt auf das Elektrodenmetall aufträgt, sondern noch eine halbleitende Unterlage dazwischenlegt. Wenn eine solche Elektrode Kathode einer Gasentladung ist, emittiert sie Elektronen, die unmittelbar bei ihrem Austritt schon eine Energie von 20 eV und mehr besitzen und auf diese Weise eine sog. Spritzentladung ermöglichen[1], d. h. eine Entladung von hoher Stromdichte, die ohne Kathodenfall brennt. Diese Erscheinung wurde so gedeutet[2], daß die positiven Ionen der Entladung beim Auftreffen auf die Kathode die dort befindlichen Isolatorkörnchen so weit positiv gegenüber der Unterlage aufladen, daß die hierbei entstehende große Feldstärke Feldelektronen auslöst. Aus den nunmehr vorliegenden Versuchen muß jedoch geschlossen werden, daß die positive Aufladung nicht durch die Ionen, sondern durch die Photonen der Entladung geschieht, da auch hier eine Elektronenemission immer dann stattfindet, wenn das kurzwellige Licht einer Entladung auf die Elektrode gefallen ist. Man muß weiterhin aus der Gesamtheit der Versuche schließen, daß auch der allgemeine Effekt der spontanen Elektronenemission aus beliebigen Elektroden nach Gasentladungen auf sehr ähnliche Weise durch eine Feldelektronenemission an isolierenden Oberflächenanlagerungen verursacht wird. Wahrscheinlich ist mehr oder minder jede nichtleitende mehratomare Oberflächenbedeckung zu diesem Effekt fähig.

Etwas anders liegen die Verhältnisse jedoch bei den homogenen Isolatorschichten von Al_2O_3 auf Al. Dort tritt neben der Anregung durch die Photonen noch als größerer Effekt die positive Aufladung der Vorderfläche der Isolierschicht durch Ionen hinzu. Dabei ist bemerkenswert, daß in diesem Falle der erste Effekt, die Anregung durch Photonen, nur mit den energiereichen Photonen des Heliums gelingt.

Ein ausführlicher Bericht wird in der Z. Physik erscheinen.

Berlin-Siemensstadt, Forschungslaboratorium II der Siemenswerke, den 12. Juli 1938. Heinz Paetow.

Die Feldelektronenemission von Spitzen in ihrer Abhängigkeit von der wirksamen Feldstärke.

Bei der Untersuchung der Feldelektronenemission von Spitzen bestand bisher die Schwierigkeit, daß die wahre Gestalt der Spitzen und damit die Feldstärke nicht bekannt war. Durch Aufnahmen mit dem elektronenoptischen Übermikroskop[1] war es möglich, die Form der Spitzen zu ermitteln und die Feldstärke zu berechnen. Untersucht wurden reine Wolframspitzen mit Krümmungsradien von 20 mμ bis 1 μ. Die für das Einsetzen der Feldemission erforderlichen Feldstärken ergaben sich zu etwa $3 \cdot 10^7$ Volt$\cdot$cm^{-1}, während die meisten früheren Untersuchungen um eine Größenordnung kleinere Feldstärken geliefert haben[2].

Die Kenntnis der Feldstärke gestattet nun eine quantitative Prüfung der wellenmechanischen Feldemissionstheorie[3]. Nach dieser beträgt die Stromdichte in Ampcm^{-2}

$$i = 6{,}2 \cdot 10^{-6} \frac{\mu^{1/2}}{(\mu+\varphi)\varphi^{1/2}} F^2 e^{-6{,}8 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}/F},$$

wo F die Feldstärke in Volt$\cdot$cm^{-1}, φ die Austrittsarbeit in Volt und μ die Grenzenergie der Fermi-Verteilung in Volt bedeuten. Die Konstanten dieser Gleichung können aus Strom-Feldstärkemessungen bestimmt werden. Setzt man $\varphi = 4{,}5$ Volt und $\mu = 5{,}7$ Volt, so wird experimentell der Zahlenwert im Exponenten innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 10\,\%$ richtig erhalten. Auch die Mengenkonstante, die wegen der nicht genau bekannten emittierenden Fläche zwar nicht mit der gleichen Genauigkeit zu ermitteln ist, liegt in der von der Theorie geforderten Größenordnung.

Es ergibt sich beim Glühen der Spitze eine Zunahme, beim Ionenaufprall[4] dagegen eine Abnahme des Krümmungsradius. Die dabei auftretende verminderte bzw. erhöhte Feldemission entspricht in beiden Fällen dem veränderten Wert der wirksamen Feldstärke, so daß auch diese Erscheinungen durch die wellenmechanische Theorie quantitativ erklärt werden.

Eine ausführliche Arbeit wird in der Z. Physik erscheinen.

Berlin-Siemensstadt, Forschungslaboratorium II der Siemenswerke, den 12. Juli 1938. René Haefer.

Kernphotoeffekte mit den γ-Strahlen aus B^{11} (p, γ).

In früheren Versuchen[5] haben wir künstlich radioaktive Kerne herstellen können durch photoelektrische Abtrennung von Kernneutronen mittels der γ-Strahlen, welche durch Beschießen von Lithium mit Protonen entstehen; diese γ-Strahlen haben im wesentlichen eine Energie von 17 eMV. Wir haben nun entsprechende Versuche begonnen mit den γ-Strahlen aus Bor mit Protonen. Die Hauptlinie dieser Strahlung besitzt 11,8 eMV, daneben ist noch eine 7mal so schwache Linie von 16,6 eMV vorhanden (eine weitere Linie von 4,3 eMV kann wegen ihrer geringen Energie hier außer Betracht bleiben[6]). Die benutzte Apparatur ist eine ver-

[1] A. Güntherschulze u. H. Fricke, Z. Physik **86**, 821 (1933).

[2] H. Schnitger, Z. Physik **96**, 551 (1935). — J. Mühlenpfordt, Z. Physik **108**, 698 (1938).

[1] B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. a. d. Siemenswerken **17**, 99 (1938).

[2] C. F. Eyring, S. S. Mackeown u. R. A. Millikan, Physic. Rev. **31**, 900 (1928). — In einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. W. Müller [Z. Physik **108**, 668 (1938)] wird auf Grund einer Schätzung des Krümmungsradius mit Hilfe lichtmikroskopischer Abbildung für die Feldstärke auch ein Wert von $3 \cdot 10^7$ Volt$\cdot$cm^{-1} angegeben.

[3] L. Nordheim, Physik. Z. **30**, 177 (1929).

[4] E. W. Müller, Z. Physik **106**, 132 (1937).

[5] W. Bothe u. W. Gentner, Z. Physik **106**, 236 (1937).

[6] W. H. Fowler, E. R. Gaerttner u. C. C. Lauritsen, Physic. Rev. **53**, 628 (1938).

größerte Neukonstruktion der früher beschriebenen. Die damit erreichte Maximalspannung liegt etwas über 1000 kV.

Durch Beschießen von Bor mit Protonen von 900 bis 950 kV wurden genügend intensive γ-Strahlen erhalten, um einige Umwandlungen damit hervorzurufen. Die bisherigen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt; die Zahlen bedeuten die ungefähren relativen Ausbeuten, bezogen auf Cu = 100. Die Tabelle zeigt, daß, außer bei Ag^{108}, keine

Tabelle 1. Kernphotoeffekte mit γ-Strahlen aus B (p, γ) und Li (p, γ).

γ-Str. aus	N^{13} (11 min)	Cl^{34} (33 min)	Ca^{39} (4,5 min)	Cu^{62} (10,5 min)	Zn^{63} (38 min)	Ag^{106} (24 min)	Ag^{108} (2,3 min)	Sb (15 min)
B	0	0	0	*100*	25	38	100	35
Li	0	0	0	*100*	30	50	40	35

großen Verschiebungen in den Ausbeuteverhältnissen eintreten, wenn man von der Li-Strahlung zur B-Strahlung übergeht. Die ***absoluten*** Ausbeuten für die beiden γ-Strahlungen können zwar noch nicht genau miteinander verglichen werden, doch sind sie sicher nicht größenordnungsmäßig verschieden.

Mit Si, P, Mo wurden noch keine klaren Ergebnisse erhalten. Der besonders interessante Fall des Broms soll noch möglichst genau untersucht werden.

So unvollständig diese Ergebnisse noch sind (die Aktivitäten waren beträchtlich kleiner als die früher mit der Li-Strahlung erhaltenen), gewinnt man daraus doch schon den deutlichen Eindruck, daß beim Kernphotoeffekt ausgeprägte Selektivitäten nur in Bezug auf die Kerne, nicht aber in bezug auf die Wellenlänge auftreten.

Heidelberg, Institut f. Physik am Kaiser Wilhelm-Institut f. med. Forschung, den 16. Juli 1938.

W. Gentner. W. Bothe.

Gravitationskonstante, spezifische Ladung und Massenverhältnis von Proton und Elektron.

Im Jahre 1935[1] und erneut 1938[2] habe ich auf den folgenden möglichen Zusammenhang der universellen physikalischen Konstanten hingewiesen:

$$\sqrt{\lambda} = \frac{f \cdot m_+^2 \cdot m_- \cdot e}{\pi \hbar c^2}. \tag{1}$$

Hierin bedeuten: $\lambda = 1/R^2$ = kosmologische Konstante der relativistischen Feldgleichungen (R = Krümmungsradius der statischen Zylinderwelt), f = Newtonsche Gravitationskonstante, m_+ bzw. m_- = Protonen- bzw. Elektronenmasse, c = Vakuumlichtgeschwindigkeit, $\hbar$ = Planckssches Wirkungs- und e = elektrisches Elementarquantum. Die etwas ungewöhnliche Kombination der Konstanten auf der rechten Seite von (1) wird durchsichtiger, wenn man dafür schreibt:

$$\sqrt{\lambda} = \left(\frac{2fm_-}{c^2}\right) \cdot \left(\frac{m_+ \cdot e}{\hbar}\right)^2 \cdot \left(\frac{\hbar c}{2\pi e^2}\right) \tag{2}$$

mit

$$\frac{2fm_-}{c^2} = \Gamma = \text{Gravitationsradius des Elektrons}, \tag{3}$$

$$\frac{\hbar}{m_+ \cdot c} = L_p = \text{Protonenwellenlänge}, \tag{4}$$

$$\frac{2\pi e^2}{\hbar c} = \alpha = \text{Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante}. \tag{5}$$

Da dann die aus (2) berechnete Protonenwellenlänge

$$L_p = \sqrt{\frac{1}{\alpha}} \cdot \sqrt{R\Gamma} \tag{6}$$

mit dem aus dem Weltradius R und dem Gravitationsradius Γ des Elektrons (der die Mindestausdehnung der Elektronenmasse m_- darstellt[3]) gebildeten geometrischen Mittelwert bis auf den Proportionalitätsfaktor $1/\sqrt{\alpha}$ übereinstimmt, liegt der Gedanke nahe, daß auch die Zahl $\sqrt{\alpha}$ im Zusammenhang der universellen physikalischen Konstanten Verwendung findet, wozu auch bereits ein Versuch von Bechert[4] zur theoretischen Darstellung der Fermischen Konstante des spontanen β-Zerfalls der Atomkerne vorliegt. In der Tat ist der mit dem Eddingtonschen Wert

$$1/\alpha = 137, \tag{7}$$

dem der derzeit genaueste empirische Wert 137,044 sehr nahekommt[1], berechnete Faktor

$$4\pi\sqrt{\alpha} = 1{,}0736 \tag{8}$$

eine Zahl, die in der bekannten Beziehung[2]

$$\alpha \cdot \frac{\mathring{m}_+}{\mathring{m}_-} = 4\pi \cdot 1{,}07\ldots \tag{9}$$

aufzutreten scheint, wobei in dieser Gleichung

$$\frac{\mathring{m}_+}{\mathring{m}_-} \approx 1848$$

das durch Ablenkungsmessungen bestimmte Massenverhältnis bedeutet, während das spektroskopisch ermittelte Massenverhältnis m_+/m_- nach Eddington

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{\mathring{m}_+}{\mathring{m}_-} \cdot \frac{136}{137} = \frac{\mathring{m}_+}{\mathring{m}_-}(1-\alpha) \tag{10}$$

betragen soll. Aus (9) und (10) folgt zunächst

$$\frac{m_+}{m_-} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = 4\pi \cdot 1{,}07\ldots, \tag{11}$$

und wenn man für 1,07 ... den Ausdruck (8) substituiert:

$$\frac{m_+}{m_-} = (4\pi)^2\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}} - \sqrt{\alpha}\right). \tag{12}$$

Unter Benutzung des Wertes (7) für α liefert diese Gleichung

$$\frac{m_+}{m_-} = 1834{,}86$$

in bester Übereinstimmung mit dem genauesten experimentell ermittelten Wert[3] 1835. Ferner ist die Gleichung (12) in Übereinstimmung mit der Erfahrungstatsache gleicher elektrischer Elementarquanten entgegengesetzten Vorzeichens, denn die beiden Wurzeln w_1, w_2 für $\sqrt{\alpha}$ lauten:

$$w_1 = e\sqrt{\frac{2\pi}{\hbar c}} = \sqrt{1 + \left(\frac{1}{32\pi^2} \cdot \frac{m_+}{m_-}\right)^2} - \frac{1}{32\pi^2} \cdot \frac{m_+}{m_-} \tag{13}$$

und

$$w_2 = -1/w_1. \tag{14}$$

Somit scheint es berechtigt zu sein, den in (9) physikalisch unbestimmten Faktor 1,07 ... mit (8) zu identifizieren.

Dieser Faktor 1,07 ... tritt nun auch in der von mir (1935) zur Ableitung von (1) benutzten Gleichung

$$\frac{1{,}07\ldots}{\sqrt{N\lambda}} = \frac{2\hbar}{m_+ \cdot c} \tag{15}$$

auf, in der N als „Zahl der Protonen im Weltall" gedeutet werden kann, für welche ich früher in Abänderung Eddingtonscher Spekulationen den Wert[4]

$$N = \frac{1}{2}\,256 \cdot 2^{256} = \frac{2^{136} \cdot 2^{137}}{2^{10}} \;(= 1{,}482 \cdot 10^{79}) \tag{16}$$

als brauchbar gefunden habe, wobei 136 und 10 folgende physikalische Bedeutung haben:

136 = Anzahl der Kombinationen der 16 Dirac-Funktionen ψ_ζ^r $(r, \zeta = 1, 2, 3, 4)$ zur 2. Klasse mit Wiederholung,

10 = Anzahl der Kombinationen der 4 Weltkoordinaten x_i $(i = 1, 2, 3, 4)$ zur 2. Klasse mit Wiederholung = Anzahl der Komponenten des metrischen Fundamentaltensors g_{ik}.

Identifiziert man den Faktor 1,07 ... in (15) mit (8), so resultiert zunächst

$$2\pi\sqrt{\frac{\alpha}{N\lambda}} = \frac{\hbar}{m_+ \cdot c}, \tag{17}$$

[1] H. Ertel, Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin 1935, 1; Naturwiss. 1935, 70.
[2] H. Ertel, Naturwiss. 1938, 463.
[3] G. Beck, Handb. d. Physik 4, 353 (1929).
[4] K. Bechert, Naturwiss. 1937, 73.

[1] R. T. Birge, Physic. Rev. 52, 241 (1937).
[2] Vgl. Lit.-Nachweis [1] auf nebenstehender Spalte.
[3] C. D. Shane and F. H. Spedding, Physic. Rev. 47, 33 (1935).
[4] H. Ertel, Physik. Z. 37, 138 (1936).

und daraus folgt durch Elimination von λ mittels (1) die einfache Gleichung

$$f = \frac{e^2}{m_+ \cdot m_-} \cdot 2\pi^2 \sqrt{\frac{\alpha}{N}} \qquad (18)$$

für den Zusammenhang von Gravitationskonstante, spezifischer Ladung von Proton und Elektron, Feinstrukturkonstante und Anzahl der Protonen N (= Anzahl der Elektronen bei elektrischer Neutralität der gesamten Materie im Kosmos).

Benutzt man zur numerischen Berechnung von f nach (18) für e/m_- den von BIRGE[1] angegebenen Wert $1{,}75762 \cdot 10^7$ (e. m. e.), dem $e = 4{,}7824 \cdot 10^{-10}$ (e. s. e.) entspricht, jedoch verbessert im Verhältnis 4,8029/4,7824, der besten direkten e-Bestimmung $4{,}8029 \cdot 10^{-10}$ (e. s. e.) entsprechend, also

$$e/m_- = 1{,}76515 \cdot 10^7 \text{ (e. m. e.)}$$

und

$$m_+/m_- = 1835, \quad \alpha = 1/137, \quad N = \frac{2^{136} \cdot 2^{137}}{2^{10}},$$

so resultiert

$$f = 6{,}684 \cdot 10^{-8} \text{ dyn cm}^2 \text{ g}^{-2},$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Berlin, Meteorologisches Institut der Universität, den 11. Juli 1938. H. ERTEL.

Quantenmechanisch-relativistische Begründung des Zusammenhangs der universellen physikalischen Konstanten.

Als universelle physikalische Konstanten betrachten wir hier: h = PLANCKsches Wirkungsquantum, c = Vakuumlichtgeschwindigkeit, $\pm e$ = elektrisches Elementarquantum, m_+ = Protonenmasse, m_- = Elektronenmasse, f = NEWTONsche Gravitationskonstante, $\lambda = 1/R^2$ = kosmologische Konstante der relativistischen Feldgleichungen (R = Krümmungsradius der statischen Zylinderwelt) und sind der Ansicht, daß sich die übrigen Konstanten (z. B. die BORNsche absolute Feldkonstante, die FERMIsche Konstante des spontanen β-Zerfalls der Atomkerne) auf eine Kombination der vorstehend aufgeführten Konstanten zurückführen lassen. Der Begriff „Konstante" ist dahin zu erweitern, daß die „Konstanten" (oder einige von ihnen) langsam veränderliche Funktionen der Zeit (des „Alters der Welt") sein können.

Die Versuche zur Auffindung eines Zusammenhangs der universellen physikalischen Konstanten führten bisher im wesentlichen zu zwei verschiedenen Resultaten. Das erste stammt von EDDINGTON[2]:

$$\sqrt{\lambda} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{f \cdot m_+ \cdot m_-^2 \cdot e^2}{e^4}, \qquad (1)$$

das zweite vom Unterzeichneten[3]:

$$\sqrt{\lambda} = \frac{f \cdot m_+^2 \cdot m_- \cdot e}{\pi \cdot h \cdot e^2} = \left(\frac{2f \cdot m_-}{e^2}\right)\left(\frac{m_+ \cdot e}{h}\right)^2\left(\frac{hc}{2\pi e^2}\right). \qquad (2)$$

Letztere Beziehung (2) enthält im Gegensatz zur EDDINGTONschen Gleichung (1) auch das PLANCKsche Wirkungsquantum und somit alle universellen physikalischen Konstanten, und diese in Kombinationen:

$\frac{2f \cdot m_-}{e^2} = \Gamma$ = Gravitationsradius des Elektrons,

$\frac{h}{m_+ \cdot c} = L_p$ = Protonenwellenlänge,

$\frac{2\pi e^2}{hc} = \alpha$ = SOMMERFELDsche Feinstrukturkonstante,

von denen jede für sich physikalische Bedeutung hat.

Während aber meine früher gegebene Ableitung der Beziehung (2) mittels der FRIEDMANNschen Differentialgleichungen des expandierenden Universums wegen der gleichzeitigen Benutzung gewisser „halbempirischer" Gleichungen strenge Beweiskraft nicht beanspruchen konnte, bin ich nunmehr in der Lage, einen strengen relativistisch-quantenmechanischen Beweis der Gleichung (2) mittels einer einfachen Modifikation der von SAMBURSKY und SCHIFFER[1] kürzlich entwickelten Theorie eines statischen Universums mit „schrumpfenden" Atomdimensionen zu liefern.

Nach dieser Theorie ist die Beschreibung der physikalischen Vorgänge unter Verwendung eines „kosmischen Koordinatensystems" x^i ($i = 1, 2, 3, 4$) mit dem Standard-Längenmaß $R = 1/\sqrt{\lambda}$ = const. des statischen Universums und schrumpfenden Atomdimensionen infolge zeitlicher Abnahme von h und e^2:

$$h' = \frac{dh}{dt} < 0, \qquad \frac{d(e^2)}{dt} < 0,$$

wobei mit dem Postulat der Konstanz der Vakuumlichtgeschwindigkeit c die Feinstrukturkonstante $2\pi e^2/hc = \alpha$ konstant bleibt und die Gleichung

$$-\frac{dh}{h\,dt} = -\frac{h'}{h} = \frac{c}{R} = c\sqrt{\lambda} \qquad (3)$$

die Rotverschiebung der Spektrallinien der Spiralnebel erklärt, äquivalent mit der auf ein „Atom-Koordinatensystem" ξ^i ($i = 1, 2, 3, 4$) mit konstanten Atom-Einheiten bezogenen Beschreibung der physikalischen Vorgänge, zu denen dann eine Expansion des Weltalls gehört.

Im x^i-System führt die WEYLsche Metrik[2] für das elektromagnetische Feld eines Protons auf das Viererpotential

$$A_k = \frac{hc}{2\pi e} \cdot \frac{x^k}{r^3} \cdot \frac{\beta}{1 + \beta/r}, \quad (k = 1, 2, 3) \qquad (4)$$

$$A_4 = -i\frac{e}{r}, \qquad (5)$$

mit

$$\beta = 4\pi^2 e^2/m_+ \cdot c^2 \qquad (6)$$

und $r^2 = \sum_1^3 (x^i)^2$, so daß das Verhalten eines Elektrons in diesem Feld durch die DIRAC-Gleichung

$$\left[\sum_1^4 \gamma^k\left(\frac{\partial}{\partial x^k} - \frac{2\pi i e}{hc} A_k\right) + \frac{2\pi m_- \cdot c}{h}\right]\psi = 0 \qquad (7)$$

mit den der Multiplikationsregel

$$\gamma^i\gamma^k + \gamma^k\gamma^i = 2\delta^{ik}, \qquad \delta^{ik} = \begin{cases} 1, \text{ wenn } i = k, \\ 0, \text{ wenn } i \gtrless k, \end{cases}$$

genügenden DIRAC-Matrizen γ^k zu beschreiben ist. Die Transformation auf das ξ^i-System wird nun durch die Gleichungen

$$d\xi^k = f(x^4)\,dx^k \quad (k = 1, 2, 3, 4) \qquad (8)$$

ermöglicht ($x^4 = ict$), wenn

$$h = h_0/f(x^4), \quad e^2 = e_0^2/f(x^4), \quad \beta = \beta_0/f(x^4), \qquad (9)$$

worin $f(x^4)$ eine monoton wachsende Zeitfunktion bedeutet und der Index Null die Konstantenwerte für $t = 0$ kennzeichnet. Diese Transformation führt dann (7) in die folgende DIRAC-Gleichung für einen nichteuklidischen Raum über:

$$\left[\sum_1^4 \alpha^k\left(\frac{\partial}{\partial \xi^k} - B_k\right) + \frac{2\pi m_- \cdot c}{h_0}\right]\varphi = 0, \qquad (10)$$

mit der Wellenfunktion

$$\varphi(\xi^1, \xi^2, \xi^3, \xi^4) = \psi(x^1, x^2, x^3, x^4), \qquad (11)$$

den Matrizen

$$\alpha^k = \gamma^k - i\gamma^4 \frac{h}{h_0}\sqrt{\lambda}\,\xi^k, \quad (k = 1, 2, 3) \qquad (12)$$

$$\alpha^4 = \gamma^4, \qquad (13)$$

und dem Viererpotential

$$B_k = i\frac{\xi^k}{\varrho^3} \cdot \frac{\beta_0}{1 + \beta_0/\varrho}, \quad (k = 1, 2, 3) \qquad (14)$$

$$B_4 = \frac{\alpha}{\varrho} + i\frac{h}{h_0}\sqrt{\lambda} \cdot \sum_1^3 B_k \xi^k, \qquad (15)$$

wobei $\varrho^2 = \sum_1^3 (\xi^k)^2$. Die Energie

$$\frac{e_0^2}{\alpha} \cdot B_4 = \frac{e_0^2}{\varrho} + i\frac{e_0^2 h}{\alpha h_0}\sqrt{\lambda} \cdot \sum_1^3 B_k \xi^k \qquad (16)$$

[1] R. T. BIRGE, Nature 137, 187 (1936).

[2] A. S. EDDINGTON, Proc. Roy. Soc. Lond. A 133, 605 (1931).

[3] H. ERTEL, Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin 1935, 1; Naturwiss. 1935, 70; 1938, 463.

[1] S. SAMBURSKY and M. SCHIFFER, Physic. Rev 53, 256 (1938).

[2] H. WEYL, Raum, Zeit, Materie. 5. Aufl. Berlin 1923. S. 308.

enthält jetzt zur elektrostatischen Energie e_0^2/ϱ die Zusatzenergie

$$E = i\,\frac{e_0^3\,\dot{h}}{\alpha\,h_0}\,\sqrt{\lambda}\cdot\sum_1^3 B_k\,\xi^k = \frac{e_0^3\,h'\beta_0}{\alpha\,h_0\,c}\cdot\frac{1}{(\varrho+\beta_0)}\,, \qquad (17)$$

oder auf das x^i-System transformiert:

$$E = \frac{e^2\,h'}{\alpha\,h\,c}\cdot\frac{\beta}{(r+\beta)} = \frac{h'}{2\pi}\cdot\frac{\beta}{(r+\beta)}\,, \qquad (18)$$

deren Größenordnung

$$|E| = 0{,}88\cdot 10^{-39}\cdot\frac{e^2}{r} \qquad (19)$$

einen Gravitationseffekt anzeigt. Es liegt daher nahe, *diese auf das x^i-System transformierte Zusatzenergie der 4-Komponente des elektrischen Potentials B_k der auf nichteuklidische Metrik bezogenen Dirac-Gleichung* (10) *des Elektrons zu identifizieren mit der mit der Eigenenergie des Elektrons ($m_-\cdot c^2$) multiplizierten 44-Zusatzkomponente ε_{ik} des Fundamentaltensors der durch die Protonenmasse (m_+) bedingten Metrik* ($g_{ik} = \mathring{g}_{ik} + \varepsilon_{ik}$; $\mathring{g}_{ik}$ = „GALILEIscher" Fundamentaltensor der speziellen Relativitätstheorie), also

$$E = m_-\cdot c^2\cdot\varepsilon_{44}. \qquad (20)$$

Nun gilt für $r \gg \beta$ (im H-Atom ist für die 1. Quantenbahn bereits $r = \beta\cdot 10^7$):

$$E = \frac{h'}{2\pi}\cdot\frac{\beta}{r} = \frac{2\pi h'\cdot e^2}{m_+\cdot c^2\cdot r}\,, \qquad (21)$$

und unter der gleichen Voraussetzung ist[1]

$$\varepsilon_{44} = -\frac{2f\cdot m_+}{c^2\,r}\,, \qquad (22)$$

daher nach (20):

$$\frac{2\pi h'\cdot e^2}{m_+\cdot c^2} = -2f m_+\cdot m_-. \qquad (23)$$

Dann ergibt die Elimination von $h' = dh/dt$ mittels (3):

$$\sqrt{\lambda} = \frac{f\cdot m^2{}_+\cdot m_-\cdot e}{\pi\cdot\hbar\cdot e^2}\,, \qquad (24)$$

womit (2) bewiesen ist.

Berlin, Meteorologisches Institut der Universität, den 18. Juli 1938. H. ERTEL.

Eine thermochemische und röntgenographische Erfassung des Hedvall-Effektes.

Unter „Hedvall-Effekt" versteht man die von J. A. HEDVALL entdeckte Erscheinung, daß feste Stoffe bei allotropen Umwandlungen vorübergehend einen Zustand besonders hoher Reaktionsfähigkeit durchschreiten. Dieser Effekt tritt, wie der gleiche Forscher zeigte und wie insbesondere auch von G. F. HÜTTIG, W. JANDER und deren Schülern dargetan wurde, auch bei Reaktionen im festen Zustand auf: Das Reaktionsprodukt bildet sich zuerst in einem besonders reaktionsfähigen Zustand. Diese „Zwischenzustände" wurden von den genannten Autoren an Hand von Messungen der Adsorptionsfähigkeit, der katalytischen Wirkung auf verschiedene Reaktionen, der Auflösungsgeschwindigkeit, der Reaktionsbereitschaft, der magnetischen Susceptibilität, des Emaniervermögens u. a., sowie an Hand von halbquantitativen Röntgenuntersuchungen näher charakterisiert.

Wir führten folgende Versuche durch: Mischungen eines bestimmten aktiven Zinkoxydes mit verschiedenen definierten, ebenfalls sehr feinteiligen Eisen-III-hydroxyden, -oxydhydraten und -oxyden, jeweils im Mischungsverhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3, wurden je 1 Stunde auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt und abgeschreckt. Anschließend wurden von den Präparaten einerseits vergleichbare Lösungswärmen gemessen und andererseits auf Linienlagen, Linienbreiten und Intensitäten vermeßbare und vergleichbare Röntgenaufnahmen gemacht[2]. Das Resultat war folgendes:

Nach den Erhitzungen auf tiefere Temperaturen traten bei den Mischungen mit Eisen-III-hydroxyden Erhöhungen der Lösungswärmen auf, die ihren Grund in den Entwässerungen der Hydroxyde bzw. ihrem Übergang in aktive Oxyde hatten. Nach, zum Teil auch schon mit der Entwässerung sank dann die Lösungswärme mit steigender Vorerhitzungstemperatur entsprechend der zunehmend besseren Gitterdurchbildung bzw. verstärkten Sammelkristallisation der Oxyde, wie sie von R. FRICKE und Mitarbeitern in früheren Arbeiten untersucht wurden.

Bis dahin waren auf den Röntgenaufnahmen nur die Interferenzen der Oxyde zu sehen. Kurz bevor resp. wenn mit weitersteigender Vorerhitzungstemperatur die ersten schwachen Interferenzen des Zink-Eisenspinells auftraten, wurde trotz des „exothermen" Charakters dieser Reaktion in einer Reihe von Fällen der Abfall der Lösungswärme mit steigender Vorerhitzungstemperatur und zunehmender Spinellbildung zunächst ganz deutlich kleiner oder sogar ganz aufgehalten, um erst nach weitgehender Spinellbildung schnell weiter abzufallen.

Die Röntgenaufnahmen zeigten deutlich, daß der Grund für diese Beobachtungen großenteils darin liegt, daß der Spinell zuerst mit unregelmäßigen Gitterstörungen entsteht, die erst bei stärkeren Erhitzungen parallel zur Sammelkristallisation „ausheilen". Dies steht in Übereinstimmung mit einer früheren Beobachtung von R. FRICKE und L. KLENK[1], daß in fester amorpher Phase sich bildende Kristallkeime zunächst gestörte Gitter besaßen. Die gleiche Erscheinung ist also auch bei Reaktionen im festen Zustand offenbar eine wesentliche Ursache des Hedvall-Effektes.

Die Temperatur der beginnenden Spinellbildung war je nach dem Ausgangsmaterial verschieden.

Die ausführliche Mitteilung der vor 2 Jahren begonnenen Untersuchungen wird in einer chemischen Fachzeitschrift erscheinen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, den 10. Juli 1938.
R. FRICKE. W. DÜRR. E. GWINNER.

Über das Verhalten von Stoffen in Lösungen.

Lösungen von HCl-Gas in Flüssigkeiten, die keine Akzeptoren für Protonen sind, wie Äther, Benzol und flüssiges SO_2, leiten nur dann den elektrischen Strom, wenn eine ganz bestimmte Menge eines Protonen aufnehmenden Stoffes zugegen ist, z. B. Alkohol.

Die graphische Darstellung zeigt diese Erscheinung am Beispiel der benzolischen HCl-Lösung mit dem Protonenakzeptor C_2H_5OH. Die zugegebene Alkoholmenge, bei der die Leitfähigkeit beginnt, ist auf der Abszisse angegeben. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung ergab folgendes Bild über die verschiedenen Lösungszustände des HCl.

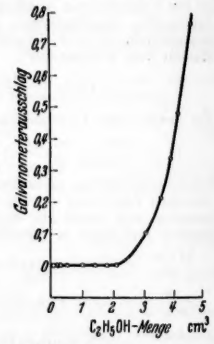

Fig. 1. Die Kurve zeigt an, daß eine gesättigte Lösung von HCl in Benzol, in diesem Falle 50 ccm, erst bei einer Zugabe von 2,1 ccm Alkohol den elektrischen Strom merkbar leitet.

Lösungszustand 1: Die Lösung ist dadurch charakterisiert, daß sie den elektrischen Strom leitet und Ionenreaktionen ermöglicht.

Dieser Lösungszustand tritt immer nur dann ein, wenn HCl-Moleküle vorhanden sind, auf die mindestens n C_2H_5OH-Moleküle kommen. Diese Anzahl ermöglicht erst eine Ionenspaltung des HCl-Moleküls. n ist durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmbar.

Lösungszustand 2: Die Lösung ist dadurch charakterisiert, daß sie den elektrischen Strom nicht leitet, aber Ionen-

[1] G. BECK, Handb. d. Physik 4, 347 (1929).
[2] R. FRICKE, Z. Elektrochem. 44, 291 (1938).

[1] R. FRICKE u. L. KLENK, Z. Elektrochem. 41, 617 (1935).

reaktionen ermöglicht. Die HCl-Molekel befindet sich in einem angeregten Zustand.

Dieser Fall tritt dann ein, wenn auf jedes HCl-Molekül weniger als n C_2H_5OH-Moleküle kommen (z. B. eine Lösung von KBr in flüssigem SO_2 ergibt bei der Vereinigung mit einer Lösung von HCl in flüssigem SO_2 plus soviel C_2H_5OH, daß noch keine Leitfähigkeit vorhanden ist, einen Niederschlag von schwerlöslichem KCl).

Lösungszustand 3: Die Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie weder den elektrischen Strom leitet, noch Ionenreaktionen ermöglicht. Die HCl-Molekel ist dem Gaszustand am nächsten.

Dieser Fall tritt dann ein, wenn keine C_2H_5OH-Moleküle anwesend sind. (Eine Lösung von KBr in flüssigem SO_2 gibt mit HCl keinen Niederschlag von KCl.)

Ob diese drei Lösungszustände, ähnlich wie bei der HCl-Molekel, auch bei Stoffen mit Salztypus auftreten, muß der weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Mit Hilfe des Einfadenelektrometers ergab sich noch, daß die beiden folgenden Elemente nur dann Spannungen lieferten, wenn Alkohol zugegen war:

—Hg/HgCl Benzol HCl/H+ ungefähr 0,07 Volt,
—Hg/HgCl Äther HCl/H+ ungefähr 0,05 Volt.

Ein Nachweis von H-Ionen in flüssigem SO_2 war auf diesem Wege nicht möglich, da schon das folgende Element eine beträchtliche Spannung lieferte:

—Hg/HgCl flüssiges SO_2/H+ ungefähr 0,3 Volt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, den 13. Juli 1938. K. Wickert.

Besprechungen.

Partielle Differentialgleichungen und ihre Anwendungen auf physikalische Fragen. Vorlesungen von B. Riemann. Herausgegeben von K. Hattendorff. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1938. XIV, 325 S. und 46 Abbild. 14 cm × 22 cm. Preis geb. RM 9.60.

Wenn man die Neuausgabe der ursprünglichen Riemannschen Vorlesungen mit dem dickleibigen zweibändigen Werk vergleicht, das im Laufe der Jahre unter Mitwirkung eines großen Mitarbeiterstabes aus ihnen entstanden ist, fühlt man sich unwillkürlich an das astrophysikalische Gesetz erinnert, daß Sterne oberhalb einer gewissen Größe platzen. Gewiß ist das große zweibändige Werk ausgezeichnet und für viele Physiker als Nachschlagebuch unentbehrlich. Wer aber hat heute noch die Zeit, ein solches Werk wirklich durchzuarbeiten? Und beim Nachschlagen wird man doch zum Teil auf Schwierigkeiten des Verständnisses stoßen, weil man die Grundlagen zu wenig beherrscht. Hier stellen nun die ursprünglichen Vorlesungen von Riemann eine unübertreffliche Einführung dar, die in der klassisch klaren Linie die Methode verstehen lehrt. Die Anwendungen auf Wärmeleitung und Elastizität haben den Vorzug, daß zu den mathematischen Schwierigkeiten nicht auch noch die des physikalischen Ansatzes kommen. Kurz, jedem der sich mit partiellen Differentialgleichungen befassen muß, sei empfohlen, erst einmal das vorliegende Buch durchzuarbeiten, dann wird er allen Anforderungen schwierigerer Literatur gewachsen sein, dann wird ihm der große Bruder ein wertvoller Helfer sein.

G. Joos, Göttingen.

von Lucanus, Friedrich, **Deutschlands Vogelwelt.** Berlin: Paul Parey 1937. VII, 310 S., 43 farbige Vogeltafeln von Karl Wagner und 13 farbige Eiertafeln von Georg Krause und August Dressel. 22 cm × 32 cm. Preis geb. RM 22.—.

Eine volkstümliche Darstellung unserer einheimischen Vogelwelt, die mit zahlreichen Buntafeln ausgestattet ist. Das Buch ermöglicht es dem Jäger und Vogelliebhaber und jedem interessierten Laien überhaupt, leicht und mühelos sich über unsere einheimische Vogelwelt zu orientieren. Der Stoff ist übersichtlich geordnet. Er wendet sich, wie bereits erwähnt, nicht an den Wissenschafter, sondern an den Naturfreund in der breiten Masse unseres Volkes.

Georg Steinbacher, Frankfurt a. M.

43. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Breslau.

(Bericht über die Hauptvorträge[1].)

Vom 1. bis 4. Juni fand in Breslau die 43. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft statt. Das Hauptthema der Tagung bildete die *Physikalische Chemie der Grenzflächen*. Die zusammenfassenden Vorträge wurden durch eine *Einführung in das Tagungsthema* von P. A. Thiessen, Berlin-Dahlem, eröffnet, der die Tagung vorbereitet hatte. Die Wichtigkeit und Bedeutung der Grenzflächenprobleme für die physikalische Chemie folgt daraus, daß letzten Endes Grenzflächen alle Vorgänge zwischen Materie in verschiedenen Phasen vermitteln. Die Wege zu Untersuchung der Grenzflächenerscheinungen sind meist indirekte. Man zieht z. B. Schlüsse aus reaktionskinetischen Untersuchungen, aus den katalytischen, aus Adsorptionsmessungen usw. Mit ganz besonderen Hoffnungen sieht man den Ergebnissen einer in den Elektronenbeugungsexperimenten sich darbietenden direkten Methode zur Strukturuntersuchung von Oberflächen entgegen. Die nachfolgenden Hauptvorgänge beleuchten die verschiedenen Arbeitsgebiete über Grenzflächen und geben zum Teil auch einen Eindruck von der großen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung dieser Untersuchungen.

[1] Die Vorträge werden in der Z. Elektrochem. ausführlich veröffentlicht.

R. Brill, Ludwigshafen, berichtete über die Ausbreitung *monomolekularer Schichten auf Wasseroberflächen*. Solche Schichten wurden zuerst im Jahre 1891 von Agnes Pockels in Deutschland hergestellt. Sie säuberte die Wasseroberfläche, indem sie sie mit einem Papierstreifen abfegte. Nach Langmuir, von dem die meisten Arbeiten auf diesem Gebiete stammen, nimmt man zur Säuberung besser eine Glasplatte, die mit einer dünnen Schicht Ferri-Stearat bedeckt ist. Sauberkeit ist dann erreicht, wenn weiteres Fegen keine Änderung der Oberflächenspannung mehr bewirkt. Dann bringt man die geringen erforderlichen Substanzmengen sehr verdünnt in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel auf die Fläche. Es gelingt so, definierte Mengen auf Flächen bis zu einigen 100 qcm auszubreiten.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Schichten kann man mittels der durch sie verursachten Veränderung der Oberflächenspannung des Wassers studieren. Schon A. Pockels bemerkte, daß diese Veränderung einem seitlichen Druckunterschied der bedeckten und der unbedeckten Wasseroberfläche entspricht, die durch einen Barrierestreifen getrennt sind. Langmuir verband den Barrierestreifen mit einer Waage und konnte dadurch die ausgeübte Kraft, den sog. „Spreitungsdruck", in dyn/cm messen. Trägt man den Spreitungsdruck F einer niederen Fettsäure

(ADAM) gegen die Oberfläche A pro Molekül des Films auf, so zeigt diese Kurve einen sehr charakteristischen Verlauf. Schon bei sehr großen Oberflächen mit 4500 Å² pro Molekül ist ein kleiner Druck vorhanden (0,07 dyn/cm). Bei Verkleinerung der Oberfläche steigt dieser Druck auf etwa 0,3 dyn/cm an. Eine weitere Verkleinerung der Oberfläche bewirkt keine Druckzunahme mehr, bis sehr kleine Oberflächenwerte (etwa 20 Å²) erreicht sind. Dann steigt der Druck F mit abnehmendem A plötzlich stark an. Der Vergleich mit den röntgenographisch bestimmten Dimensionen von Fettsäuremolekülen, wie Tridecylsäure, zeigt, daß man im ersten Teil der Kurve mit $A > 600$ Å² den Oberflächenfilm als zweidimensionales Gas betrachten kann. Der horizontale Teil der Kurve entspricht einem Kondensationsvorgang und der steile Anstieg dem kondensierten Zustand mit geringer Kompressibilität. Im Gaszustand liegen die Moleküle dabei flach auf dem Wasser. Bei der Kondensation richten sie sich auf. Würden die Filme sich wie ideale Gase verhalten, so würden sie einer Gleichung $F \cdot A = kT$ gehorchen. In Wirklichkeit folgen sie einer Gleichung der VAN DER WAALSschen Form. Extrapoliert man auf $F = 0$, so ergibt sich als zugehöriger A_0-Wert 20,5 Å² (A_0 entspricht dem b in der van der Waals-Gleichung), was ungefähr mit dem röntgenographischen Wert 18,2 Å² für den Molekülquerschnitt übereinstimmt. Hieraus kann man auf die Monomolekularität des Films schließen. Fettsäureschichten mit mehr als 18 Gliedern sind bei Zimmertemperatur immer flüssig. Setzt man die Dichte des kondensierten Films gleich der des festen Körpers, so kann man die Dicke der Schicht berechnen. Sie stimmt mit der röntgenographisch ermittelten überein.

In Wasser mit einem geringen Zusatz von Säure (HCl) beobachtet man unter Umständen noch weitere Unstetigkeitspunkte auf der F-A-Kurve, die LANGMUIR so deutet, daß die der Wasseroberfläche zugekehrten Carboxylgruppen sich in diesem „expandierten" Zustand noch wie ein zweidimensionales Gas verhalten, während die Kohlenwasserstoffreste der Fettsäuremoleküle schon kondensiert sind. Am zweiten Unstetigkeitspunkt setzt dann eine neue partielle Kondensation dieses Duplexfilms ein, die zu einer Micellbildung führt.

Mehrwertige Ionen besitzen eine festigende Wirkung auf die molekularen Schichten, die ihre Übertragung auf feste Oberflächen, unter Umständen sogar in vielen Schichten übereinander, ermöglicht.

Die Möglichkeit und Notwendigkeit von *Bewegungsvorgängen in Grenzflächen*, über die K. NEUMANN, Berlin, sprach, ergibt sich, sofern man in Grenzflächen einen Konzentrationsausgleich zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts verlangt. Mechanismus und Geschwindigkeit hängen dabei von den jeweiligen äußeren Verhältnissen ab.

Es läßt sich leicht zeigen, daß es sich bei der Ausbreitung flüssiger Oberflächenfilme auf flüssigen Unterlagen (Öl auf Wasser), bei denen Geschwindigkeiten bis 1 m/sec auftreten, meistens um rein hydrodynamische Strömungen handelt, verursacht durch die Oberflächenspannungsdifferenzen. Dasselbe gilt für die große Auflösungsgeschwindigkeit capillaraktiver *fester* Stoffe in flüssigen Oberflächen (Campher auf Wasser).

Im Zusammenhang mit der Oberflächendiffusion auf *festen* Unterlagen wurde zunächst an die bekannten Arbeiten von VOLMER und ESTERMANN über Wachstum von Quecksilberkristallen aus dem Dampf erinnert. Ausführlich wurde dann die Rolle der Oberflächendiffusion bei der Verdampfung und Kondensation auf festen Körpern besprochen. Nach der Kristallwachstumstheorie von KOSSEL und STRANSKI kann der Einbau nur an Wachstumsstellen erfolgen. Treffen Bausteine, und dies ist überwiegend der Fall, an anderen Stellen der Oberfläche auf, so sollten sie alsbald wieder verdampfen. Es zeigt sich jedoch, daß der Verdampfung im allgemeinen ein häufiger Platzwechsel (10^4mal so häufig als Verdampfung) vorausgeht, dessen Aktivierungsenergie immer kleiner als die Verdampfungswärme ist. Während dieser Platzwechsel gelangt in der Regel jedes Teilchen einmal an eine Wachstumsstelle und wird eingebaut. Infolgedessen ist der Kondensationskoeffizient ungefähr gleich eins entgegen der ursprünglichen statistischen Erwartung.

Direkte Messungen der Oberflächenwanderung stammen von TAYLOR und LANGMUIR sowie BOSWORTH. Für die Wanderung von Caesium auf Wolfram erhalten sie eine Platzwechselenergie von 15 Kcal, während die Verdampfung 65 Kcal erfordert. Für Ionengitter kann man ohne weiteres verstehen, daß Platzwechsel und Verdampfungsenergie für ein Ion ungefähr gleich sein müssen. Da aber in der Adsorptionsschicht fest-gasförmig praktisch nur Moleküle vorhanden sind, ist der Platzwechsel sehr wohl denkbar in der Art, daß das eine Ion auf der Fläche liegen bleibt, während das andere aus der Fläche heraus einen Bogen beschreibt. Man kann abschätzen, daß etwa 3000 Platzwechsel vor einer Verdampfung erfolgen. In Natur und Technik spielt die Grenzflächendiffusion neben der Volumdiffusion, z. B. bei Ausscheidungsreaktionen in polykristallinen Materialien, oft eine ausschlaggebende Rolle.

Von den Eigenschaften einer Grenzfläche hängt in sehr empfindlicher Weise die Fähigkeit einer Substanz ab, Elektronen aus dem Innern an das Vakuum abzugeben. Über derartige *Elektronenübergänge an Grenzflächen* berichtete R. SUHRMANN, Breslau. Das Thema ist von besonderer Wichtigkeit, da das chemische Verhalten einer Oberfläche sehr viele Beziehungen zu den elektronischen Eigenschaften besitzt. Der Vortrag brachte zunächst eine Systematik der Emissionsmöglichkeiten. Man unterscheidet: 1. Glühelektronenemission, bei der die Energiezufuhr durch Temperaturerhöhung erfolgt. 2. Lichtelektrische Elektronenemission, bei der die Energie der Elektronen durch Absorption von Lichtquanten erhöht wird, 3. Sekundärelektronen, deren Energie von bombardierenden Elektronen oder Ionen hoher Energie stammt. 4. Kalte Elektronenemission oder Feldemission, bei der das Austrittspotential durch Anwendung eines hohen elektrischen Feldes genügend herabgesetzt wird.

Charakteristisch und maßgebend für jeden Elektronenaustritt ist die Austrittsarbeit, die im allgemeinen zunimmt, je edler das Metall ist. Sie kann bei ein und demselben Metall variieren mit der Orientierung der Kristallfläche, dem Atomvolumen usw. Das Emissionsvermögen erleidet starke Änderungen durch die Adsorption von Fremdatomen. So zeigt Wolfram nach der Adsorption von Caesium bei 300° eine Emission, wie sie sonst erst bei 1500° auftritt. Man betrachtet dies als eine Folge der Polarisation der adsorbierten Atome infolge der Elektronenaffinität des Metalls. Stark elektronegative Atome, wie Sauerstoff, bilden Dipole auf der Metalloberfläche, deren negativer Pol nach außen gerichtet ist, und erhöhen demgemäß die Austrittsarbeit. Es gibt für solche Effekte eine optimale Belegung, nach deren Überschreiten sich die Austritts-

arbeit dem Wert des kompakten aufgebrachten Materials nähert. Technisch besonders bedeutungsvoll sind stark emittierende, zusammengesetzte Elektroden, bei denen z. B. ein Alkalimetall durch eine dünne Zwischenschicht (z. B. Oxyd) getrennt ist von dem Grundmetall. Diese Empfindlichkeitssteigerung hat Ähnlichkeit mit dem Sensibilisierungsprozeß bei der Photoplatte.

Die Frage nach dem *Feinbau von Oberflächen*, die TH. SCHOON, Berlin-Dahlem behandelte, tritt bei allen Grenzflächenvorgängen immer wieder auf. Man denke nur an die spezifischen katalytischen Prozesse, die man erst auf Grund detaillierter molekularer Vorstellungen verstehen können wird. Methoden zur Untersuchung sind Röntgen- und Elektronenbeugung, von denen besonders letztere große Hoffnungen besitzt. Von seiten der Theorie sind viele Überlegungen über die Oberflächenstruktur angestellt worden. Auf Grund von Arbeiten von LENNARD-JONES u. a. sollte man z. B. erwarten, daß bei homöopolaren Gittern eine Aufweitung der Gitterkonstanten, bei heteropolaren eine Kontraktion gegenüber dem Kristallinnern eintritt. Der Vortr. geht auf seine Versuche, mit gebeugten Elektronenstrahlen Auskünfte über Oberflächenstrukturen zu erhalten, näher ein. Die Bedeutung der Elektronenstrahlen für die Oberflächenuntersuchungen beruht auf ihrer geringen Eindringtiefe, d. h. ihrer starken Wechselwirkung mit den Atomen. In den Experimenten scheinen Andeutungen dafür vorhanden zu sein, daß tatsächlich bei einem homöopolaren Gitter, nämlich C—C (HOFMANN, TRENDELENBURG) Aufweitung, und am KCl (THIESSEN, SCHOON) Kontraktion eintritt. Jedoch lassen sich die Wirkungen störender Nebeneffekte (z. B. adsorbierter Gasschichten) nicht übersehen, so daß insgesamt so gut wie keine experimentelle Entscheidung zu der von der Theorie aufgeworfenen Frage bisher möglich war.

Dagegen können Rauhigkeiten von Oberflächen aus Elektronenbeugungsbildern abgeschätzt werden (THOMSON und PABSDORF). Auch bei einem etwas andersartigen Problem konnte die Elektronenbeugung eine eindeutige Antwort geben. Bei Stearinsäure $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ kann in festem Zustand die Oberfläche von der CH_3-Gruppe oder der Carboxylgruppe gebildet werden. Streuung von 25-kV-Elektronen an Stearinsäure und Cetylpalmitat, das nur CH_3-Gruppen nach außen strecken kann, zeigen keinen Unterschied im Reflexionsbild. 40-kV-Elektronen dagegen geben verschiedene Beugungsbilder. Hieraus kann man schließen, daß beide Substanzen die CH_3-Gruppe nach außen strecken, und daß 40-kV-Elektronen eine höhere Eindringtiefe als 20 Å haben, d. h. als der Länge eines Säuremoleküls entspricht.

Über die *Untersuchung von Grenzflächenvorgängen nach radioaktiven Methoden* berichtete O. HAHN, Berlin-Dahlem. Eine radioaktive Substanz, die in unwägbaren Mengen nachweisbar ist, dient als Indikator für Vorgänge, die mit der Oberfläche zusammenhängen. Die Indikatoren können fest oder gasförmig sein, und ihre Zahl, die bisher auf die natürlichen radioaktiven Substanzen beschränkt war, wird sich künftig mittels der künstlich radioaktiven Elemente auf den größten Teil des periodischen Systems ausdehnen lassen.

Zu den schon länger bekannten Anwendungen gehören die Versuche von PANETH und Mitarbeitern über den kinetischen Austausch der Oberflächenionen fester Salze mit Ionen ihrer gesättigten Lösung, z. B. zwischen Bleisulfat und Lösungen, die mit dem aktiven Bleiisotop ThB indiziert waren, und mit deren Hilfe Bestimmungen der spezifischen Oberfläche dieser Substanz gemacht werden konnte. KOLTHOFF und ROSENBLUM stellten an frisch gefälltem Bleisulfat einen schnellen Austausch, an dem natürlich gewachsenen Mineral überhaupt keinen fest, woraus man auf den Einfluß der Vollkommenheit und Grenzfläche auf den Austausch schließen kann.

Eine weitere bekannte Anwendungsform der radioaktiven Elemente hat die Oberflächenadsorption des Indikators zur Grundlage. Auch hier ist es besonders vorteilhaft, daß man wegen der geringen Substanzmengen keine störenden Nebenreaktionen durch den Indikator befürchten muß. So konnte z. B. IMRE im HAHNschen Institut die allmähliche Koagulation von alterndem Josdilber durch die allmählich abnehende Adsorption von Blei verfolgen. ERBACHER hat elektrochemische Austauschvorgänge zwischen Metall und gelösten edleren Ionen mit Hilfe radioaktiver Indikatoren untersucht, und es gelang ihm bekanntlich, die absolute Oberfläche einer Reihe von Metallen und die aktive Fläche von verschieden vorbehandeltem Platin zu bestimmen. Ganz besonders interessant ist die Möglichkeit, Reaktionen im festen Zustand, z. B. zwischen Metalloxyden, durch die Adsorption von Indikatoren zu verfolgen.

Die Verwendung von gasförmigen Elementen führte HAHN zu den bekannten Untersuchungen über innere Oberflächen mittels der „Emaniermethode", bei der eine kleine Menge des Emanation liefernden aktiven Elementes in die zu untersuchende Substanz gebracht wird. Hat diese große innere Oberflächen, so kommt viel, hat sie kleine, so kommt wenig Emanation heraus. Änderungen machen sich in Änderungen des Emaniervermögens bemerkbar. Ein bekanntes Beispiel ist die Beobachtung des Einflusses der Fällungstemperatur auf die Oberflächenausbildung von Eisenoxyhydrogel, den man an dem verschiedenen Emaniervermögen heiß und kalt gefällter Niederschläge verfolgen kann.

Eine systematische Übersicht über die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge beim *Stoffaustausch in Grenzflächen* zwischen verschiedenen Phasen, der von verwickelten chemischen Umsetzungen begleitet sein kann, gab C. WAGNER, Darmstadt, an Hand von ausgewählten Beispielen. Ihre Besprechung im einzelnen würde hier zu weit führen, doch wollen wir die sehr wertvolle Systematik kurz anführen.

1. Je nach Versuchsbedingungen können folgende *Einzelvorgänge* zeitbestimmend sein:

a) Die Diffusion in den angrenzenden Volumteilen der beteiligten Phasen der Ausgangsstoffe. Beispiele sind die Auflösung von Marmor in Säure, die Lösung von Wasserstoff im Palladium.

b) Die Diffusion in festen Schichten einer neu entstehenden Phase. Beispiele sind die Oxydation der Metalle und die Reaktion zwischen festen Stoffen.

c) Die Keimbildung neu entstehender Phasen. Beispiel ist die Oxydation der Metalle.

d) Wärmezufuhr oder Wärmeableitung. Beispiele: Verdampfen und Kondensieren von Flüssigkeiten; Kristallisation von Schmelzen.

e) Eigentliche Grenzflächenreaktionen unmittelbar in der Grenzfläche. Beispiele hierzu nachfolgend.

2. Wenn Stoffaustauschvorgänge in Grenzflächen mit wesentlichen chemischen Zustandsänderungen verknüpft sind, wie vor allem Aufspaltungen von Molekülbindungen, gelten die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der chemischen Kinetik. Beispiele: Lösung von Wasserstoff in Palladium; Lösung von Sauerstoff in Silber.

Wasserstoffabgabe aus Palladium bei Hydrierungsreaktionen; Nitrierung von Eisen durch Ammoniak. Entkohlung von Eisen.

3. Bei einzelnen Phasengrenzreaktionen scheint die Oberflächendiffusion einzelner Atome zwischen Adsorptionsstellen verschiedener Bindungsfestigkeit zeitbestimmend zu sein. Beispiele: Lösung von Wasserstoff in Palladium; aktivierte Adsorption von Sauerstoff an Platin; Entkohlung von Eisen. Ammoniakzerfall an Eisen.

4. Bei der Auflösung von Oxyden wie As_2O_3, NiO, Fe_3O_4, Al_2O_3 in Säuren usw. ist die Phasengrenzreaktion zeitbestimmend; die Aufspaltung von Sauerstoffbrücken und Wasseranlagerung entspricht im wesentlichen der Esterverseifung und verwandten Vorgängen.

5. Elektrochemische Elementarvorgänge haben besondere Gesetzmäßigkeiten. Beispiele: Kathodische Entladung von Wasserstoffionen; kathodische Reduktion von Chinon zu Hydrochinon und anodische Oxydation von Hydrochinon zu Chinon. Chemische Reaktionen in der Grenzfläche Metall/wässerige Lösung können vielfach durch Überlagerung elektrochemischer Elementarvorgänge gedeutet werden. Beispiel: Auflösung von Metall in Säure.

Über *Adsorption* an Grenzflächen berichtete P. HARTECK, Hamburg. Die Untersuchung wird in der Regel dadurch kompliziert, daß ebenso wie bei den katalytischen Effekten (vgl. Vortrag SCHWAB) meist ausgezeichnete Punkte an der Oberfläche besonders wirksam sind, die Oberfläche also nicht einheitlich ist. Man unterscheidet zwei Adsorptionsarten, über die ein systematischer Überblick gegeben wurde:

1. Bei tiefen Temperaturen Adsorption durch VAN DER WAALSsche Kräfte (inkl. der polaren Kräfte). Sie führte in der Nähe des Sättigungsdruckes des zu adsorbierenden Stoffes zur Capillarkondensation.

2. Die aktivierte Adsorption (H. S. TAYLOR), die reversibel und irreversibel sein kann.

Ein interessantes Beispiel für die verschiedenen Möglichkeiten der Adsorption ist die von Sauerstoff an Kohle. Bei tiefen Temperaturen liegt VAN DER WAALS-Adsorption vor. Bei Zimmertemperatur wird O_2 irreversibel gebunden und kann nur bei höherer Temperatur als CO_2 teilweise wieder losgelöst werden. Bei noch höherer Temperatur erhält man den Rest als CO. Der Verlust der paramagnetischen Eigenschaften des adsorbierten O_2 zeigt, daß das Molekül bei der Adsorption bei Zimmertemperatur zerstört wird und der Sauerstoff eine chemische Reaktion eingeht.

Abgesehen davon, daß die Adsorptionsuntersuchungen wichtige Einblicke in die Grenzflächenvorgänge ermöglichen, hat die Adsorption auch direkte technische Bedeutung. So kann man z. B. Gasgemische, ja sogar Gemische isotoper Gase (Wasserstoff und Deuterium) durch Adsorption und Desorption trennen.

Den Abschluß der zusammenfassenden Vorträge bildete ein Überblick von G. M. SCHWAB, München, über die *Katalyse an festen Grenzflächen*. Katalytische Wirkungen bestehen darin, daß Gleichgewichte von Reaktionen nicht verschoben, sondern ihre Einstellung nur beschleunigt wird. Sie ist also ein rein kinetisches Phänomen. Die meisten Aufschlüsse über ihr Wesen hat man bisher aus Beobachtungen der katalytischen Vorgänge selbst erhalten. Vorbedingung für die Reaktionsbeschleunigung in einer Grenzfläche ist die Anwesenheit beträchtlicher Substanzmengen, also starke Adsorption. Es zeigte sich, daß die Adsorption an katalytisch-wirksamen Teiloberflächen der LANGMUIRschen Adsorptionsisothermen folgen und daß sich die Reaktionen fast ausnahmslos durch die Annahme einer gegenseitigen Verdrängung der Partner nach diesen Isothermen deuten lassen.

Die Geschwindigkeitskonstanten lassen sich in meist ausreichender Näherung durch die ARRHENIUSsche Gleichung $k = a\varepsilon^{-q/RT}$ darstellen, worin a die Aktionskonstante oder Aktivität und q die Aktivierungswärme ist, die beide bestimmt werden müssen. Die temperaturunabhängigen Reaktionen deutete man zeitweise ohne weiteres als Tunnelreaktionen im quantenmechanischen Sinn, bis eine genauere Analyse der experimentellen Befunde in allen Fällen zeigte, daß es sich um eine mehr zufällige Kompensation der Aktivierungswärmen oder andere durchschaubare Gründe handelte, so daß bis heute noch keine einzige wirkliche Tunnelreaktion mit Sicherheit bekannt ist.

Die Rolle des Katalysators ist in der Regel die, daß er die Aktivierungsenergie einer Reaktion erniedrigt, und zwar im allgemeinen über Zwischenverbindungen zwischen den Oberflächenatomen des Katalysators und dem Substrat, die meist nur intermediär beständig und deshalb präparativ nicht zugänglich sind. Diesen „aktivierten" Zustand muß man wahrscheinlich meist nicht als einen angeregten Quantenzustand, sondern als wechselseitige adiabatische Dehnung der Moleküle im Grundzustand auffassen. Die Tatsache, daß wir heute physikalisch diese Wirkungsweise noch wenig überschauen, bedingt es, daß die meisten Züge katalytischer Erscheinungen heute noch „ein Feld des chemischen Gefühls" sind.

Eine Reihe von Argumenten spricht dafür, daß katalytische Vorgänge nicht an der ganzen Oberfläche, sondern nur an sog. „aktiven Zentren" vor sich gehen, die man aus der Ausbildung der Oberfläche als unregelmäßiger Berg- und Tallandschaft verstehen kann. Daß man trotz der möglichen Mannigfaltigkeit der Zentren an einer solchen Fläche konstante Aktivierungsenergien findet, beruht darauf, daß gewisse Zentren mittlerer Aktivität die häufigsten sind, und außerdem scheint es Anzeichen zu geben dafür, daß es diskontinuierliche Gruppen von Zentren mit konstanter Aktivierungsenergie gibt.

Für eine Reihe von katalytischen Reaktionen konnte nachgewiesen werden (CREMER u. a.), daß zwischen der für die Zentrenzahl charakteristischen Aktionskonstante a und der Aktivierungsenergie q eine Beziehung $a = a_0 \varepsilon^{q/R\Theta}$ besteht, worin Θ für die Herstellungstemperatur des Kontaktes charakteristisch ist.

Technisch und wirtschaftlich besonders bedeutungsvoll ist der Mischkatalysator, d. h. der Katalysator im Katalysator, dessen Wirksamkeit durch eine gegenüber den Einzelsubstanzen verstärkte Herabsetzung der Aktivierungswärmen infolge Bildung neuartiger Zentren verständlich ist. Man spricht von „Synergie". Obwohl wirkliches Verständnis dieser Erscheinungen noch lange nicht erreicht ist, scheint es doch, als ob man von hier aus auch Ausblicke erreichen kann selbst in Gebiete wie die Enzymchemie, mit dem spezifischen Zusammenwirken von Träger- und Wirkgruppe.

K. WIRTZ, Berlin-Dahlem.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.